

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2002-220539

(43)Date of publication of application : 09.08.2002

---

(51)Int.Cl. C08L101/04  
C08L 33/14  
C08L 39/02  
C08L 79/02  
C08L 79/04  
C09D139/02  
C09D157/08  
C09D157/12  
C09K 3/18  
D06M 15/277  
D21H 19/20  
D21H 21/16

---

(21)Application number : 2001-016731 (71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 25.01.2001 (72)Inventor : SUGIMOTO SHUICHIRO

---

**(54) WATER-DISPERSED FLUOROCOPOLYMER COMPOSITION****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a water-dispersed fluorocopolymer composition capable of realizing excellent water/oil repellency with a small amount thereof, having high adhesion to the treated materials and excellent in stability in water/oil repelling treatment.

**SOLUTION:** This water-dispersed fluorocopolymer composition comprises an aqueous medium, a copolymer including polymerization units of a monomer having polyfluoroalkyl group and polymerization units of a monomer having neither polyfluoroalkyl group nor carboxy group and a polyamine copolymer containing, in its side chain, amino group or ammonium group.

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

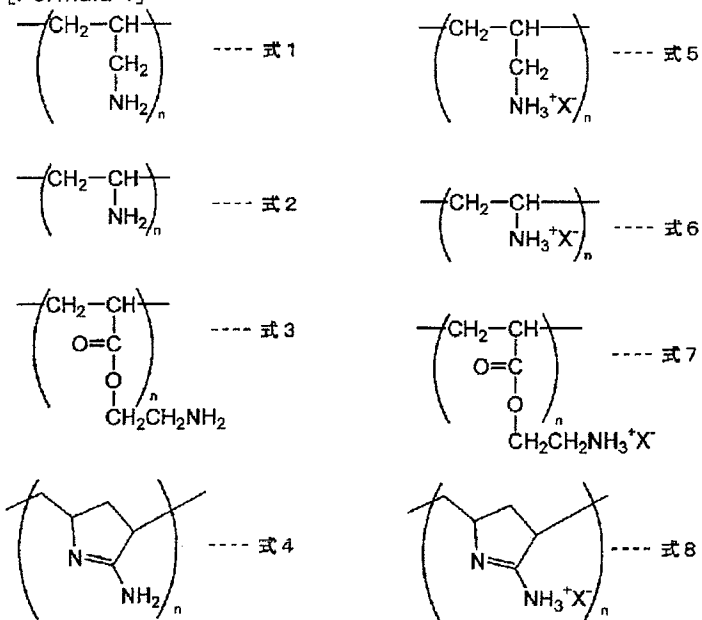
[Claim 1] A moisture powder type fluorine system copolymer composition thing containing a drainage system medium, the following polymer A, and the following polymer B.

The polymer A: A copolymer including a polymerization unit of a monomer which has a polyfluoro alkyl group and one polymerization nature unsaturation group, and a polymerization unit of a monomer which does not have a polyfluoro alkyl group and a carboxyl group, but has one or more polymerization nature unsaturation groups.

The polymer B: A polyamine copolymer which has an amino group or ammonium in a side chain.

[Claim 2] The moisture powder type fluorine system copolymer composition thing according to claim 1 which is a polyamine copolymer in which the polymer B contains any one or more sorts of the polymerization unit shown by the lower formulas 1-8.

[Formula 1]



In the formulas 1-8, n expresses one or more positive integers independently, respectively, and X<sup>-</sup> expresses anion residue independently, respectively.

[Claim 3] The moisture powder type fluorine system copolymer composition thing according to claim 1 or 2 used for pretreatment for coating, pretreatment for bonding, or pretreatment for a lamination.

[Claim 4] The moisture powder type fluorine system copolymer composition thing according to claim 1, 2, or 3 used for processing to textiles, a fiber fabric, or paper.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the moisture powder type fluorine system copolymer composition thing which gives water and oil repellency to a processed material.

[0002]

[Description of the Prior Art]Art which processes textiles or paper using the water and oil repellent agent which used as drainage system medium dispersion liquid the polymer which has a polymerization unit of the polymerization nature monomer of the addition condensation nature containing a polyfluoro alkyl group, and gives water and oil repellency and waterproof oil resistance to those surfaces is performed industrially now. The method of the manufacturing method of these drainage system medium dispersion liquid manufacturing according to an emulsion polymerization using the method of using an emulsifier into a drainage system medium, carrying out emulsification dispersion of the polymer, and manufacturing it, and the polymerization nature monomer of addition condensation nature is known. About the water and oil repellent agent of these, wash, improvement of endurance to friction, and improvement of waterproof oil resistance have so far been performed with improvement in water and oil repellency. The art of raising the adaptability to various textiles, such as natural fibers, such as synthetic fibers, such as polyester, nylon, or an acrylic, cotton, wool yarn, or silk, is examined. In order to attain these, use of a specific organic solvent, use of a specific monomer, use of the specific surface-active agent, etc. are proposed. The efficient water and oil repellent agent which can furthermore give water and oil repellency and waterproof oil resistance in a small quantity from the standpoint of economical efficiency in recent years, The requests to the water and oil repellent agent which water and oil repellency and waterproof oil resistance reveal with low heat treatment temperature, and the stable water and oil repellent agent which a poor result does not occur aiming at improvement in processing efficiency at the time of processing, and is not influenced by processing conditions are mounting.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In JP,H6-49319,A, a cationic water soluble polymer compound is blended with a fluorine-containing acrylic polymer emulsion, and the art of raising the adhesive property to textiles etc. is indicated. However, since a carboxyl group was contained in this polymer, it was easy to react to the cationic water soluble polymer compound, and processing stability was insufficient. That is, it was difficult to be compatible in water repellence and oil repellency, and to secure simultaneously the stability at the time of processing, and the adhesive property to a processed material.

[0004]

[Means for Solving the Problem]This invention was realized by using a moisture powder type fluorine system copolymer composition thing which was made in order to solve the above-mentioned problem, revealed water and oil repellency in a small quantity, and was excellent in stability at the time of water-and-oil-repelling processing as a constituent containing a specific polyfluoro group content copolymer and a specific polyamine copolymer. That is, this invention is a moisture powder type fluorine system copolymer composition thing shown in following (1) -

(4).

(1) A moisture powder type fluorine system copolymer composition thing containing a drainage system medium, the following polymer A, and the following polymer B.

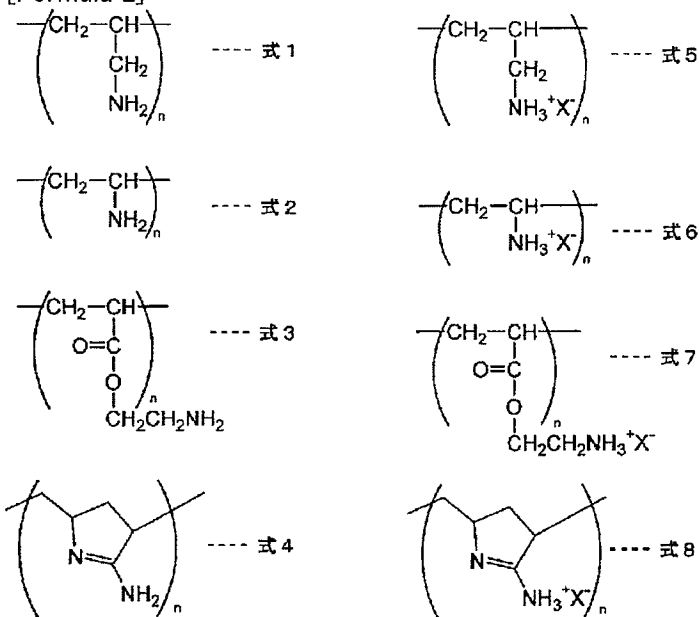
Polymer A: A copolymer including a polymerization unit of a monomer which has a polyfluoro alkyl group and one polymerization nature unsaturation group, and a polymerization unit of a monomer which does not have a polyfluoro alkyl group and a carboxyl group, but has one or more polymerization nature unsaturation groups.

Polymer B: A polyamine copolymer which has an amino group or ammonium in a side chain.

(2) A moisture powder type fluorine system copolymer composition thing which is a polyamine copolymer in which the polymer B contains any one or more sorts of the polymerization unit shown by the lower formulas 1-8.

[0005]

[Formula 2]



[0006]In the formulas 1-8, n expresses one or more positive integers independently, respectively, and X<sup>-</sup> expresses anion residue independently, respectively.

(3) The moisture powder type fluorine system copolymer composition thing used for pretreatment for coating, pretreatment for bonding, or pretreatment for a lamination.

(4) The moisture powder type fluorine system copolymer composition thing used for the processing to textiles, a fiber fabric, or paper.

[0007]

[Embodiment of the Invention]In this Description, acrylate and methacrylate are named generically and it is described as acrylate (meta). (Meta) Also in the notation of acrylamide etc., it is the same. In this Description, a polyfluoro alkyl group is described as an R<sup>f</sup> group. The polymer A in this invention is a copolymer including the polymerization unit of the monomer which has an R<sup>f</sup> group and one polymerization nature unsaturation group, and the polymerization unit of the monomer which does not have an R<sup>f</sup> group and a carboxyl group but has one or more polymerization nature unsaturation groups.

[0008]In this invention, the R<sup>f</sup> group refers to the basis by which two or more of the hydrogen atom of an alkyl group were replaced by the fluorine atom. As for the carbon number of an R<sup>f</sup> group, 2-20 are preferred, and especially 6-16 are preferred. An R<sup>f</sup> group may be straight chain structure, or may be branching structure, and its straight chain structure is preferred. When it is branching structure, a branching portion exists in the terminal part of an R<sup>f</sup> group, and it is

preferred that it is a short chain of the carbon numbers 1-4.

[0009]The  $R^f$  group may contain other halogen atoms other than a fluorine atom. As other halogen atoms, a chlorine atom is preferred. Between the carbon-carbon bondings in an  $R^f$  group, the ether nature oxygen atom or the thioether nature sulfur atom may be inserted. As a structure of the terminal part of an  $R^f$  group,  $-CF_2CF_3$ ,  $-CF(CF_3)_2$ , and  $-CF_2H$  and  $-CFH_2$  or  $-CF_2Cl$  etc. are mentioned, and  $-CF_2CF_3$  is preferred also in these. When it expresses by  $[(\text{number of fluorine atoms in } R^f \text{ group}) / (\text{number of hydrogen atoms contained in alkyl group to which same carbon number as } R^f \text{ group corresponds})] \times 100 (\%)$ , not less than 60% of the number of the fluorine atoms in an  $R^f$  group is desirable, and is desirable. [ especially not less than 80% of ]

[0010]An  $R^f$  group has the basis (namely, perfluoro-alkyl group) by which all the hydrogen atoms of the alkyl group were replaced by the fluorine atom, or a still more preferred basis which has a perfluoro-alkyl group in a terminal part. As for the carbon number of a perfluoro-alkyl group, 2-20 are preferred, and especially 6-16 are preferred. If there are too few carbon numbers of a perfluoro-alkyl group, water repellence and oil repellency will fall easily, and when there are too many carbon numbers of a perfluoro-alkyl group, there is a possibility that handling may become difficult.

[0011]As an example of an  $R^f$  group, the following bases are mentioned preferably.  $C_4F_9-[F(CF_2)_4-]$ ,  $(CF_3)_2OFCF_2-$ ,  $(CF_3)$  Either [ of the bases of structural isomerism, such as  $_3C-$  or  $CF_3CF_2(CF_3)CF-$  ],  $C_5F_{11}-$  [ for example,  $F(CF_2)_5-$  ],  $C_6F_{13}-[F(CF_2)_6-$  [ for example, ] ]  $C_7F_{15}-$  [ for example,  $F(CF_2)_7-$  ],  $C_8F_{17}-[F(CF_2)_8-$  [ for example, ] ]  $C_9F_{19}-$  [ for example,  $F(CF_2)_9-$  ],  $C_{10}F_{21}-$  [ for example,  $F(CF_2)_{10}-$  ],  $C_{12}F_{25}-$  [ for example,  $F(CF_2)_{12}-$  ],  $C_{14}F_{29}-$  [ for example,  $F(CF_2)_{14}-$  ],  $C_{16}F_{33}-[F(CF_2)_{16}-$  [ for example, ] ]  $Cl(CF_2)_s-$  ( $s$  is an integer of 1-16.),  $H(CF_2)_t-$  ( $t$  is an integer of 1-16.),  $(CF_3)_2CF(CF_2)_y-$  ( $y$  is an integer of 1-14.), etc.

[0012]As an example in case an  $R^f$  group is a basis in which the ether nature oxygen atom or the thioether nature sulfur atom was inserted between carbon-carbon bondings, the following bases are mentioned preferably.  $F(CF_2)_5OCF(CF_3)-$  and  $F[CF(CF_3)CF_2O]_rCF(CF_3)CF_2CF_2-$ ,  $F[CF(CF_3)CF_2O]_rCF(CF_3)-$ ,  $F[CF(CF_3)CF_2O]_uCF_2CF_2-$ ,  $F(CF_2CF_2CF_2O)_vCF_2CF_2-$ ,  $F(CF_2CF_2O)_wCF_2CF_2-$ ,  $F(CF_2)_5SCF(CF_3)-$ ,  $F[CF(CF_3)CF_2S]_rCF(CF_3)CF_2CF_2-$ ,  $F[CF(CF_3)CF_2S]_rCF(CF_3)-$ ,  $F[CF(CF_3)CF_2S]_uCF_2CF_2-$  and  $F(CF_2CF_2CF_2S)_vCF_2CF_2-$ ,  $F(CF_2CF_2S)_wCF_2CF_2-$  (here) as for  $r$ , independently, the integer of 1-10 and  $u$  show the integer of 2-6,  $v$  shows the integer of 1-11, and  $w$  shows the integer of 1-11. etc. .

[0013]Especially if the polymer A in this invention is a copolymer including the polymerization unit of the monomer ( $a^1$ ) which has an  $R^f$  group and one polymerization nature unsaturation group, and the polymerization unit of the monomer ( $a^2$ ) which does not have an  $R^f$  group and a carboxyl group but has one or more polymerization nature unsaturation groups, it will not be limited. As a polymerization nature unsaturation group, the residue of olefins, the residue of vinyl ether, the residue of vinyl ester, the residue of acrylate (meta), the residue of styrene, etc. are mentioned. As a monomer which has an  $R^f$  group and one polymerization nature unsaturation group, the acrylate which has an  $R^f$  group (meta) is preferred.

[0014]The acrylate which has an  $R^f$  group contained in the polymer A (meta) means the compound in which an  $R^f$  group exists in the alcohol residue portion of acrylate (meta). As acrylate which has an  $R^f$  group (meta), the compound expressed with lower type  $a^{11}$  is mentioned preferably. However, in formula  $a^{11}$ ,  $R^f$  shows an  $R^f$  group,

Q shows a divalent organic group, and R shows a hydrogen atom or a methyl group.

$R^f-Q-OCOCR=CH_2$  ... as  $R^f$  in formula a<sup>11</sup> type a<sup>11</sup>, As long as it is the  $R^f$  group illustrated in the above, it may be any, but the  $R^f$  group which does not contain an ether nature oxygen atom or a thioether nature sulfur atom is preferred, especially a perfluoro-alkyl group is preferred, and the perfluoro-alkyl group of straight chain structure is especially preferred. As a perfluoro-alkyl group of straight chain structure, the basis expressed with  $-(CF_2)_m F$  (however, it is an integer of 1-16, the integer of m of 4-16 is preferred, and especially its integer of 6-12 is preferred.) is preferred.

[0015]As Q in formula a<sup>11</sup>,  $-(CH_2)_{p+q}-$ ,  $(CH_2)_p-CONR^a(CH_2)_q-$ ,  $-(CH_2)_pOCONR^a(CH_2)_q-$ ,  $(CH_2)_p-SO_2NR^a(CH_2)_q-$ ,  $-(CH_2)_pNHCONH(CH_2)_q-$ ,  $-(CH_2)_pCH(OH)(CH_2)_q-$ ,  $-(CH_2)_pCH(OCOR^a)(CH_2)_q-$ , etc. are mentioned preferably. However,  $R^a$  shows the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-4. p and q show zero or more integers independently, respectively, and p+q is an integer of 1-22.

[0016]Especially Q in formula a<sup>11</sup>  $-(CH_2)_{p+q}-$ ,  $(CH_2)_p-$  They are  $-(CH_2)_pCONR^a(CH_2)_q-$  or  $-(CH_2)_pSO_2NR^a(CH_2)_q-$ . And the case where q is two or more integers, and p+q is 2-6 is preferred, and the case where it is  $-(CH_2)_{p+q}-$  (namely, ethylene, a trimethylene group, a tetramethylene group, a pentamethylene group, a hexamethylene group) in case p+q is 2-6 is still more preferred. In formula a<sup>11</sup>, it is preferred that the fluorine atom has combined with the carbon atom of  $R^f$  combined with Q.

[0017]Specifically as acrylate which has an  $R^f$  group (meta), the following compound is mentioned preferably.

However, R in the following compound shows a hydrogen atom or a methyl group.

$F(CF_2)_5CH_2OCOCR=CH_2$ ,  $F(CF_2)_6CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ ,  $H(CF_2)_6CH_2OCOCR=CH_2$ ,  $H(CF_2)_8CH_2OCOCR=CH_2$ ,  $H(CF_2)_{10}CH_2OCOCR=CH_2$ ,  $H(CF_2)_8CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ ,  $F(CF_2)_8CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ ,  $F(CF_2)_{10}CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ ,  $F(CF_2)_{12}CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ ,  $F(CF_2)_{14}CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ ,  $F(CF_2)_{16}CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ ,  $(CF_3)_2CF(CF_2)_4CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ ,  $(CF_3)_2CF(CF_2)_6CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ ,  $(CF_3)_2CF(CF_2)_8CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ ,  $F(CF_2)_8SO_2N(C_3H_7)CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ ,  $F(CF_2)_8(CH_2)_4OCOCR=CH_2$ ,  $F(CF_2)_8SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ ,  $F(CF_2)_8SO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ ,  $F(CF_2)_8CONHCH_2CH_2OCOCR=CH_2$ ,  $(CF_3)_2CF(CF_2)_5CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ ,  $(CF_3)_2CF(CF_2)_5CH_2CH(OCOCH_3)OCOCR=CH_2$ ,  $(CF_3)_2CF(CF_2)_5CH_2CH(OH)CH_2OCOCR=CH_2$ ,  $(CF_3)_2CF(CF_2)_7CH_2CH(OH)CH_2OCOCR=CH_2$ ,  $F(CF_2)_9CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ ,  $F(CF_2)_9CONHCH_2CH_2OCOCR=CH_2$ .

[0018]It is preferred to be one-sort independent or to include two or more sorts of polymerization units of the acrylate which has the above-mentioned  $R^f$  group (meta) in the polymer A. When it includes two or more sorts of polymerization units of the acrylate which has an  $R^f$  group (meta), it is preferred to include the polymerization unit of the acrylate which has an  $R^f$  group with which carbon numbers differ (meta).

[0019]Furthermore, the polymer A includes the polymerization unit of the monomer (a<sup>2</sup>) which does not have an  $R^f$  group and a carboxyl group but has one or more polymerization nature unsaturation groups with the polymerization unit of the monomer (a<sup>1</sup>) which has an  $R^f$  group and one polymerization nature unsaturation group. As a monomer (a<sup>2</sup>), the monomer of publicly known or the well-known which does not have an  $R^f$  group and a carboxyl group is

mentioned, and it can use combining one sort or two sorts or more of monomers ( $a^2$ ). Since the adhesive property of use [ combining two or more sorts of monomers ( $a^2$ ) ] to a processed material improves and it can secure the mechanical stability of an emulsion from a physical-properties side, it is desirable.

[0020] as a monomer ( $a^2$ ) — for example, hydroxyethyl (meta-) acrylate. The monomer which has hydroxyls, such as hydroxybutyl (meta) acrylate and 2-hydroxy-3-chloropropyl (meta) acrylate ( $a^2$ ). The monomer which has halogen atoms, such as vinylic halide and halogenation vinylidene ( $a^2$ ). The monomer which has oxycarbonyl groups, such as carboxylic acid vinyl ester and carboxylic acid allyl ester ( $a^2$ ). The monomer which has two or more carbonyloxy group, such as dialkyl malate ( $a^2$ ). (Meta) The monomer which has amide groups, such as acrylamide and N-substitution (meta) acrylamide ( $a^2$ ). The monomer which has blocking isocyanate groups, such as blocking isocyanate group content (meta) acrylate ( $a^2$ ). The monomer which has glycidyl groups, such as glycidyl (meta) acrylate and allyl glycidyl ether ( $a^2$ ). The monomer ( $a^2$ ), polyoxyalkylene mono- (meta) acrylate monomethyl ether which have aziridinyl groups, such as aziridinyl (meta) acrylate and aziridinyl alkyl (meta) acrylate. The monomer which has polyoxyalkylene groups, such as polyoxy ARUKI range (meta) acrylate ( $a^2$ ). The monomer which has polydimethyl siloxane groups, such as acrylate which has a polydimethyl siloxane group (meta) ( $a^2$ ). The monomer which has cyanurate ester groups, such as triaryl cyanurate ( $a^2$ ). In addition, substitution amino alkyl (meta) acrylate, aralkyl (meta) acrylate, Alkyl vinyl ether, vinyl ether (substituted alkyl), vinyl alkyl ketone, N-vinylcarbazole, maleimide, N-methylmaleimide, a monoolefin, The cycloalkyl (meta) acrylate etc. which have a cycloalkyl group of the alkyl (meta) acrylate which has diolefin, styrene, and an alkyl group of the carbon numbers 1-22, and the carbon numbers 5-8 are mentioned.

[0021] Hydroxyethyl (meta) acrylate, hydroxybutyl (meta) acrylate especially, The monomer which has hydroxyls, such as 2-hydroxy-3-chloropropyl (meta) acrylate ( $a^2$ ). The monomer which has halogen atoms, such as VCM/PVC and vinyl fluoridation, a vinylidene chloride, vinylidene fluoride, and chloroprene ( $a^2$ ). The monomer which has oxycarbonyl groups, such as vinyl acetate and allyl acetate ( $a^2$ ). The monomer which has two or more carbonyloxy group, such as dioctyl malate ( $a^2$ ). (Meta) Acrylamide, diacetone (meta) acrylamide, methylol-ized diacetone (meta) acrylamide. The monomer which has amide groups, such as N,N-dimethyl(meta) acrylamide and N-methylol(metha)acrylamide ( $a^2$ ). The monomer which has blocking isocyanate groups, such as blocking isocyanate group content (meta) acrylate ( $a^2$ ). The monomer which has aziridinyl groups, such as a monomer ( $a^2$ ), aziridinyl (meta) acrylate, aziridinylethyl (meta) acrylate, etc. which have glycidyl groups, such as glycidyl (meta) acrylate and allyl glycidyl ether ( $a^2$ ). Polyoxyalkylene mono- (meta) acrylate monomethyl ether, Polyoxyalkylene mono- (meta) acrylate (2-ethylhexyl) ether, The monomer which has polyoxyalkylene groups, such as polyoxy ARUKI range (meta) acrylate and 2-polyoxyalkylene mono- (meta) acrylate ( $a^2$ ). The monomer which has polydimethyl siloxane groups, such as acrylate which has a polydimethyl siloxane group (meta) ( $a^2$ ), the monomer ( $a^2$ ) which has cyanurate ester groups, such as triaryl cyanurate, — in addition to this, (2-dimethylamino) Ethyl (meta) acrylate, benzyl (meta) acrylate, Alkyl vinyl ether, vinyl ether (alkyl halide), vinyl alkyl ketone, N-vinylcarbazole, maleimide, N-methylmaleimide, ethylene, butadiene, isoprene, styrene, alpha-methylstyrene, p-methylstyrene, etc. are preferred.

[0022] It is preferred that the monomer ( $a^2$ ) which has the amide group replaced by hydroxyl or N-methylol group especially as a monomer ( $a^2$ ) is included. Especially a thing containing one or more sorts chosen from hydroxyethyl (meta) acrylate, hydroxybutyl (meta) acrylate, and N-methylol(metha)acrylamide is preferred. It uses together with the monomer which has the amide group replaced by the above-mentioned hydroxyl or N-methylol group as a monomer ( $a^2$ ). It is preferred that one or more sorts chosen from the cycloalkyl (meta) acrylate etc. which have a



cycloalkyl group of VCM/PVC, blocking isocyanate group content (meta) acrylate, the alkyl (meta) acrylate that has an alkyl group of the carbon numbers 1-22, and the carbon numbers 5-8 are included.

[0023]In this invention, the monomer which does not have a carboxyl group is used as a monomer ( $a^2$ ). Since reactivity with the polymer B will become high if it has a carboxyl group, the adhesive improved effect to textiles becomes insufficient. Furthermore flocking settling of a water dispersing element (emulsion) happens, dilution stability, mechanical stability, etc. become insufficient, and it is not desirable practically. However, if the polymer B is used in excessive amount, the stability of a water dispersing element may be able to be improved, but it is not desirable in order for water and oil repellency to fall in this case. In this invention, since the monomer which has a carboxyl group is not used, it excels in stability and the outstanding water and oil repellency can be given to a processed material.

[0024]Although it is a copolymer in which the polymer A includes the polymerization unit of a monomer ( $a^1$ ), and the polymerization unit of a monomer ( $a^2$ ) in this invention, even if it is a mixture of the polymer containing any one sort of the polymerization unit of a monomer ( $a^1$ ), or the polymerization unit of a monomer ( $a^2$ ), it has the same effect as this invention. The polymerization unit of a monomer ( $a^1$ ) has [ the rate of each polymerization unit in the polymer A ] preferred 60 - 96 mass %, and the polymerization unit of a monomer ( $a^2$ ) has preferred 4 - 40 mass %.

[0025]In this invention, among a drainage system medium, polymerizing is preferred, after carrying out emulsification dispersion of a monomer ( $a^1$ ) and the monomer ( $a^2$ ) under existence of a surface-active agent (c). A surface-active agent (c) may be independent one sort, or may be used combining two or more sorts, and the surface-active agent (c) may consist only of a nonionic surface-active agent, and may consist of surface-active agents other than a nonionic surface-active agent with the nonionic surface-active agent. As surface-active agents other than a nonionic surface-active agent, a cationic surface-active agent or an ampholytic surface active agent is preferred.

[0026]As a nonionic surface-active agent in a surface-active agent (c), one or more sorts of nonionic surface-active agents chosen from following surface-active agent ( $c^1$ ) - ( $c^6$ ) are preferred. A surface-active agent ( $c^1$ ) is a nonionic surface-active agent which consists of polyoxyalkylene monoalkylether, polyoxyalkylene monoalkenylether, or polyoxyalkylene MONOARUKA poly enyl ether. As for the alkyl group in a surface-active agent ( $c^1$ ), an alkenyl group, or an ARUKA poly enyl group, it is preferred that they are the carbon numbers 4-26, respectively. An alkyl group, an alkenyl group, or an ARUKA poly enyl group may be straight chain structure, respectively, or may be branching structure. When it is branching structure, the 2nd class alkyl group, the 2nd class alkenyl group, or the 2nd class ARUKA poly enyl group is preferred. As an example of an alkyl group, an alkenyl group, or an ARUKA poly enyl group, an octyl group, dodecyl, a tetradecyl group, a hexadecyl group, an octadecyl group, a behenyl group (docosyl group), or an oleyl group (9-octadecenyl group) is mentioned.

[0027]As for a surface-active agent ( $c^1$ ), it is preferred that they are polyoxyalkylene monoalkylether or polyoxyalkylene monoalkenylether. As for the polyoxyalkylene portion of a surface-active agent ( $c^1$ ), it is preferred to consist of one sort or two sorts of oxyalkylene groups, and as for the method of those sequences, when consisting of two sorts, it is preferred that it is block like shape. As for a polyoxyalkylene portion, it is preferred to consist of a portion with which an oxyethylene group and/or two or more oxypropylene groups were connected.

[0028]As a surface-active agent ( $c^1$ ), the compound expressed with lower type  $c^{11}$  is preferred. However,  $R^{10}$  in formula  $c^{11}$  shows a with a carbon numbers of eight or more alkyl group or a with a carbon numbers of eight or more alkenyl group, g shows the integer of 0-20, and h shows the integer of 5-50. When g and h are two or more, the oxyethylene group and oxypropylene group in formula  $C^{11}$  become block like shape, and are connected.

$R^{10}O[CH_2CH(CH_3)O]_g-(CH_2CH_2O)_hH$  ---  $R^{10}$  in formula  $c^{11}$  type  $c^{11}$  may be any of straight chain structure or branching structure. The integer of  $h$  of 10-30 is preferred, and the integer of  $g$  of 0-10 is preferred. In order for  $h$  to become four or less, and for  $g$  to become water with poor solubility or more by 21 and not to dissolve uniformly into a drainage system medium, there is a possibility of reducing a pervious improved effect. There is a possibility that hydrophilic nature may become high or more by 51, and  $h$  may reduce water repellence.

[0029]The following compound is mentioned as an example of a compound (formula  $c^{11}$ ). However, in a lower type,  $h$  and  $g$  show the same meaning as the above, and their desirable mode is also the same. An oxyethylene group and an oxypropylene group become block like shape, and are connected.

$C_{18}H_{37}O[CH_2CH(CH_3)O]_g-(CH_2CH_2O)_hH$ ,  $C_{18}H_{35}O[CH_2CH(CH_3)O]_g-(CH_2CH_2O)_hH$ ,  $C_{16}H_{33}O[CH_2CH(CH_3)O]_g-(CH_2CH_2O)_hH$ ,  $C_{12}H_{25}O[CH_2CH(CH_3)O]_g-(CH_2CH_2O)_hH$ ,  $(C_8H_{17})-(CH_2CH_2O)_hH$   $(C_6H_{13}CHO[CH_2CH(CH_3)O]_g)$ ,  $C_{10}H_{21}O[CH_2CH(CH_3)O]_g-(CH_2CH_2O)_hH$ .

[0030]A surface-active agent ( $c^2$ ) is a nonionic surface-active agent which consists of a compound which has one or more carbon-carbon triple bonds and one or more hydroxyl groups in a molecule and, in which surface activity is shown. The nonionic surface-active agent of a surface-active agent ( $c^2$ ) which consists of a compound which has one carbon-carbon triple bond and one piece, or two hydroxyl groups in a molecule is preferred. This nonionic surface-active agent may have a polyoxyalkylene portion as a substructure. As a polyoxyalkylene portion, a polyoxyethylene portion, a polyoxypropylene portion, the portion with which the oxyethylene group and the oxypropylene group were connected in the shape of random, or partial [ with which a polyoxyethylene and polyoxypropylene were connected in block like shape ] \*\* is mentioned.

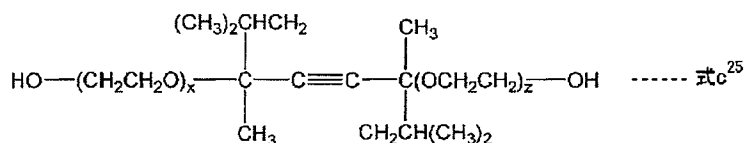
[0031]As a surface-active agent ( $c^2$ ), the compound expressed with lower type  $c^{21}$ , formula  $c^{22}$ , and formula  $c^{23}$  or formula  $c^{24}$  is preferred.

$HO-CR^{11}R^{12}-C^{**}C-CR^{13}R^{14}-OH$  ... Formula  $c^{21}HO-(A^1O)_i-CR^{11}R^{12}-C^{**}C-CR^{13}R^{14}-(OA^2)_j-OH$  ... Formula  $c^{22}HO-CR^{15}R^{16}-C^{**}C-H$  --- Formula  $c^{23}HO-(A^3O)_k-CR^{15}R^{16}-C^{**}C-H$  ... Formula  $c^{24}$  [0032]However,  $A^1$  in formula  $c^{21}$  - formula  $c^{24}$ ,  $A^2$ , and  $A^3$  show an alkylene group independently, respectively, and the examples ( $i+j$ ) of  $i$  and  $j$  are one or more integers about zero or more integers, respectively.  $k$  shows one or more integers. When  $i$ ,  $j$ , or  $k$  is two or more, respectively,  $A^1$ ,  $A^2$ , and  $A^3$  may consist only of one sort of alkylene groups, respectively, or may consist of two or more sorts of alkylene groups.  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ , and  $R^{16}$  show a hydrogen atom or an alkyl group independently, respectively. The alkyl group of an alkyl group of the carbon numbers 1-12 is preferred, and especially its alkyl group of the carbon numbers 6-12 is preferred. As an example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, an isobutyl group, etc. are mentioned. As an oxyalkylene portion, it is preferred to consist of both an oxyethylene portion, an oxypropylene portion or an oxyethylene portion, and an oxypropylene portion. As for the number of the oxyalkylene group in a surface-active agent ( $c^2$ ), 1-50 are preferred.

[0033]The nonionic surface-active agent which consists of a compound expressed with lower type  $c^{25}$  as a surface-active agent ( $c^2$ ) is preferred. However,  $x$  and  $z$  of formula  $c^{25}$  show zero or more integers, respectively. At least one sort of nonionic surface-active agents (formula  $c^{25}$ ) may use two or more sorts together.

[0034]

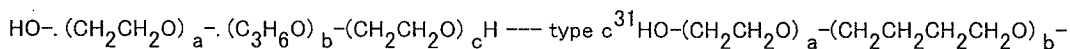
[Formula 3]



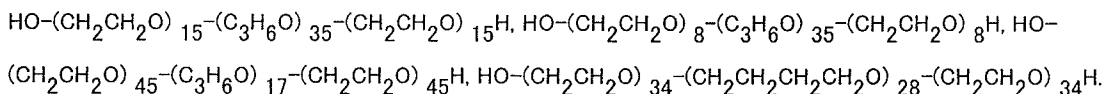
[0035]As a nonionic surface-active agent (formula  $c^{25}$ ), the nonionic surface-active agent whose average of the sum of  $x$  and  $z$  is 10, the nonionic surface-active agent whose  $x$  is 0 and whose  $z$  is 0, or the nonionic surface-active agent whose average of the sum of  $x$  and  $z$  is 1.3 is preferred.

[0036]A surface-active agent ( $c^3$ ) is a nonionic surface-active agent which the polyoxyethylene portion with which two or more oxyethylene was connected continuously, and the portion with which two or more with a carbon numbers of three or more oxyalkylene was connected continuously connect, and consists of a compound whose both ends are hydroxyl groups. As with a carbon numbers [ in a surface-active agent ( $c^3$ ) ] of three or more oxyalkylene, oxytetramethylen and/or oxypropylene are preferred.

[0037]As a surface-active agent ( $c^3$ ), a compound expressed with lower type  $c^{31}$  or lower type  $c^{32}$  is preferred. a in formula  $c^{31}$  and formula  $c^{32}$  shows an integer of 0-200, b shows an integer of 2-100, c shows an integer of 0-200, and when a is 0 and two or more integers and c of  $c$  are 0, a is two or more integers. A  $-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-$ portion in formula  $c^{31}$  may be  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ , it may be  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ , or  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$  and  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$  may be intermingled. A polyoxyalkylene portion in lower type  $c^{31}$  or lower type  $c^{32}$  is connected with block like shape.



$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_c\text{H} \quad \text{... Formula } c^{32}$  [0038]As an example of a surface-active agent ( $c^3$ ), the following compound is preferred.

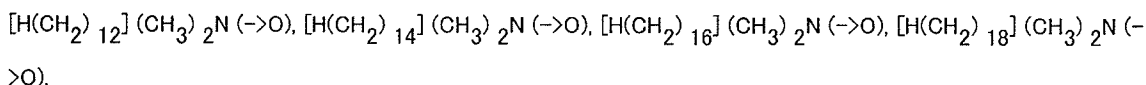


[0039]A surface-active agent ( $c^4$ ) is a nonionic surface-active agent which has an amine-oxide portion in a molecule, and its nonionic surface-active agent which consists of a compound expressed with lower type  $c^{41}$  is preferred.

$(\text{R}^{17})\text{N}(\text{R}^{18})(\text{R}^{19})(-\text{O}) \quad \text{... } \text{R}^{17}$  in formula  $c^{41}$  type  $c^{41}$ ,  $\text{R}^{18}$ , and  $\text{R}^{19}$  show a univalent hydrocarbon group independently, respectively. In this invention, a surface-active agent which has an amine-oxide portion ( $\text{N}-\text{O}$ ) in a molecule is treated as a nonionic surface-active agent, although it may be classified into a cationic surface-active agent. These at least one sort of surface-active agents may use two or more sorts together. Especially as a surface-active agent ( $c^4$ ), a nonionic surface-active agent expressed with lower type  $c^{42}$  is preferred from raising the dispersion stability of the polymer A.

$(\text{R}^{20})_2\text{N}(\text{CH}_3)(-\text{O}) \quad \text{... } \text{R}^{20}$  in formula  $c^{42}$  type  $c^{42}$ . An alkyl group of the carbon numbers 6-22, an alkenyl group of the carbon numbers 6-22, a phenyl group that an alkyl group (carbon numbers 6-22) combined, or a phenyl group which an alkenyl group (carbon numbers 6-22) combined is shown, and an alkyl group of the carbon numbers 8-22 or an alkenyl group of the carbon numbers 8-22 is preferred.

[0040]As an example of a nonionic surface-active agent (formula  $c^{42}$ ), the following compound is preferred.



[0041]A surface-active agent ( $c^5$ ) is a nonionic surface-active agent which consists of a condensate of polyoxyethylene mono(substituted phenyl) ether, or polyoxyethylene mono(substituted phenyl) ether. As a substituted phenyl group in a surface-active agent ( $c^5$ ), a phenyl group replaced by a univalent hydrocarbon group is preferred, and a phenyl group replaced especially by an alkyl group, an alkenyl group, or a styryl group is preferred.

[0042]As a surface-active agent ( $c^5$ ), a condensate of polyoxyethylene mono(alkylphenyl) ether, A condensate of polyoxyethylene mono(alkenyl phenyl) ether, Polyoxyethylene mono(alkylphenyl) ether, polyoxyethylene mono(alkenyl phenyl) ether, or polyoxyethylene mono[(alkyl) (styryl) phenyl] ether is preferred.

[0043]As a condensate of polyoxyethylene mono(substituted phenyl) ether, or an example of polyoxyethylene mono(substituted phenyl) ether, A formaldehyde condensate of polyoxyethylene mono(nonylphenyl) ether, Polyoxyethylene mono(nonylphenyl) ether, polyoxyethylene mono(octylphenyl) ether, Polyoxyethylene mono(oleylphenyl) ether, polyoxyethylene mono[(nonyl) (styryl) phenyl] ether, or polyoxyethylene mono[(oleyl) (styryl) phenyl] ether is mentioned.

[0044]A surface-active agent ( $c^6$ ) is a nonionic surface-active agent which consists of fatty acid ester of polyol. As polyol in a surface-active agent ( $c^6$ ), ether of a polyethylene glycol, decaglycerin, a polyethylene glycol, and polyol (except for a polyethylene glycol), etc. are mentioned.

[0045]As a surface-active agent ( $c^6$ ), ether of 1:1 (mole ratio) ester of octadecanoic acid and a polyethylene glycol, sorbitol, and a polyethylene glycol, Ether of 1:4 (mole ratio) ester with oleic acid, polyoxy ethylene glycol, and sorbitan, Ether of 1:1 (mole ratio) ester with octadecanoic acid, a polyethylene glycol, and sorbitan, 1:1 (mole ratio) ester with oleic acid, 1:1 (mole ratio) ester of dodecanoic acid and sorbitan, :(1 or 2) 1 (mole ratio) ester of oleic acid and decaglycerin, and :(1 or 2) 1 (mole ratio) ester of octadecanoic acid and decaglycerin are mentioned.

[0046]When a surface-active agent (c) contains a cationic surface-active agent, it is preferred to use a cationic surface-active agent which consists of substitution ammonium salt. A cationic surface-active agent which consists of substitution ammonium salt, A cationic surface-active agent with which one or more of a hydrogen atom combined with a nitrogen atom of ammonium salt consist of a compound replaced by alkyl group, alkenyl group, or a polyoxyalkylene group whose end is a hydroxyl group is preferred, and a compound especially expressed with lower type  $c^{51}$  is preferred.

[0047]

$[(R^{21})_4N^+] - Y^- \dots$  A sign in formula  $c^{51}$ , however formula  $c^{51}$  shows a following meaning.

$R^{21}:4 ** R^{21}$  is a hydrogen atom, an alkyl group of the carbon numbers 1-26, an alkenyl group of the carbon numbers 2-26, or a polyoxyalkylene group whose end is a hydroxyl group independently, respectively. However, four  $R^{21}$  does not become a hydrogen atom simultaneously.

$Y^-$ : Counter ion.

When  $R^{21}$  is an alkyl group, a long chain alkyl group of the carbon numbers 6-26 is preferred. When  $R^{21}$  are alkyl groups other than a long chain alkyl group, a methyl group or an ethyl group is preferred. When  $R^{21}$  is an alkenyl group, a long chain alkenyl group of the carbon numbers 6-26 is preferred. A polyoxyethylene group is preferred when  $R^{21}$  is a polyoxyalkylene group. As  $Y^-$ , a chloride ion, ethyl-sulfuric-acid ion, or acetate ion is preferred.

[0048]As a compound (formula  $c^{51}$ ), a mono(long chain alkyl) amine hydrochloride, Mono- (long chain alkyl) dimethylamine hydrochloride, mono(long chain alkyl) dimethylamine acetate, Mono- (long chain alkenyl) dimethylamine hydrochloride, a mono(long chain alkyl) dimethylamine ethyl-sulfuric-acid salt, Mono- (long chain

alkyl) trimethylammonium chloride, a JI (long chain alkyl) monomethylamine hydrochloride, JI (long chain alkyl) dimethylammonium chloride, mono(long chain alkyl) mono- methyl di (polyoxyethylene) ammonium chloride, JI (long chain alkyl) monomethyl mono (polyoxyethylene) ammonium chloride, etc. are mentioned preferably.

[0049]As a compound (formula  $c^{51}$ ), monooctadecyl trimethylammonium chloride, A

MONOOKUTADESHIRUJIMECHIRU monoethyl ammonium ethyl-sulfuric-acid salt, mono(long chain alkyl) mono- methyl di (polyethylene glycol) ammonium chloride, JI (beef tallow alkyl) dimethylammonium chloride, or dimethylmono- coconut amine acetate is preferred.

[0050]As a cationic surface-active agent, they are mentioned by amine salt, quaternary ammonium salt, oxyethylene addition type ammonium salt, etc., and specifically, Alkyl dimethylamine hydrochloride, a dialkyl methylamine hydrochloride, alkyl trimethylammonium chloride, dialkyl dimethylammonium chloride, monoalkyl amine acetate, alkyl methyl di polyoxyethylene ammonium chloride, etc. are mentioned. As an alkylated site, it is a saturated-fat fellows group of the carbon numbers 4-26, and a straight chain or branched chain is mentioned and, specifically, an octyl group, dodecyl, a tetradecyl group, a hexadecyl group, an octadecyl group, a behenyl group, the 2nd class alkyl group, etc. are mentioned.

[0051]When a surface-active agent (c) contains an ampholytic surface active agent, an ampholytic surface active agent which consists of alanines, imidazolinium betaine, amide betaines, or an acetic acid betaine is preferred. As an example of an ampholytic surface active agent, a dodecylbetaine, an octadecylbetaine, dodecyl carboxymethyl hydroxyethyl imidazolinium betaine, a dodecyl dimethylamino acetic acid betaine, a fatty-acid-amide propyl dimethylamino acetic acid betaine, etc. are mentioned.

[0052]Quantity of a surface-active agent (c) has preferred 1 - 12 mass % to the polymer A, and its 3 - 10 mass % is especially preferred. When there is too little quantity of a surface-active agent (c), there is a possibility that the stability of an emulsion may fall, and when too large, there is a possibility that the wet-rubbing fastness of the water and oil repellency of drainage system dispersion liquid may fall. However, when a monomer in a raw material contains a polymerization nature monomer with self-emulsifiability, quantity of a surface-active agent (c) may be reduced.

[0053]As a surface-active agent (c), when using a cationic surface-active agent and/or an ampholytic surface active agent, it is preferred to use together with a nonionic surface-active agent, and below 1 mass % of quantity of a cationic surface-active agent and/or an ampholytic surface active agent is preferred to the polymer A. It is because compatibility with a dyeing assistant used together may be spoiled when too large.

[0054]A drainage system medium used for a moisture powder type fluorine system copolymer composition thing of this invention is an organic solvent which can dissolve in water and water. Especially if solubility to the water 100g is not less than 10g as an organic solvent in a drainage system medium, will not be limited, but. For example, one or more sorts chosen from alkyl ether (mono- \*\*\*\* is poly) of acetone, isopropyl alcohol, saturated polyhydric alcohol, and saturated polyhydric alcohol and an alkylene oxide addition of saturated polyhydric alcohol are preferred.

[0055]As saturated polyhydric alcohol, a compound which has 2-4 hydroxyl groups is preferred, and ethylene glycol, propylene glycol, glycerin, trimethylolethane, or trimethylolpropane is especially preferred. As alkyl ether (mono- \*\*\*\* is poly) of saturated polyhydric alcohol, Monoalkyl ether of diol or dialkyl ether of diol is preferred, For example, diethylene glycol monomethyl ether, dipropylene glycol monomethyl ether, Or dipropylene glycol wood ether is preferred, it divides and diethylene glycol monomethyl ether or dipropylene glycol monomethyl ether is preferred. As a reactant with saturated polyhydric alcohol, ethylene oxide, and/or propylene oxide, dipropylene glycol, tripropylene glycol, tetrapropylene glycol, and a polypropylene glycol with which five or more oxypropylene

groups were connected are preferred.

[0056]Also in these, as an organic solvent in a drainage system medium, Ethylene glycol, propylene glycol, a diethylene glycol, Triethylene glycol, tetraethylene glycol, diethylene glycol monomethyl ether, One or more sorts of organic solvents chosen from dipropylene glycol monomethyl ether, tripropylene glycol monomethyl ether, glycerin, dipropylene glycol, tripropylene glycol, tetrapropylene glycol, and a polypropylene glycol are preferred.

[0057]Quantity of an organic solvent in a drainage system medium has preferred 2 – 50 mass % to the polymer A, and its 10 – 40 mass % is especially preferred. If there is too little quantity of an organic solvent, an improvement effect of the stability of an emulsion may not be accepted, and when there is too much quantity of an organic solvent, there is a possibility of reducing washing durability. As for quantity of a drainage system medium, 1–5 times the amount is preferred to the polymer A.

[0058]As for the polymer A, it is preferred to generate an emulsion which polymerizes a monomer ( $a^1$ ) and a monomer ( $a^2$ ) by publicly known method, for example, an emulsion polymerization method, or the distributed polymerizing method, and contains the polymer A under existence of a surface-active agent (c) in the above-mentioned drainage system medium. When making it polymerize by emulsion polymerization method or the distributed polymerizing method, a method of adding and polymerizing a polymerization initiator and a chain transfer agent under existence of a surface-active agent and a drainage system medium can be illustrated.

[0059]Water-soluble or oil-soluble polymerization initiator of a polymerization initiator is preferred, and general-purpose initiators, such as azo, a peroxide system, and a redox system, can use it according to polymerization temperature. As for a polymerization initiator, it is preferred that it is water solubility, and especially its salt of an azo compound is preferred. Although polymerization temperature in particular is not limited, 20–150 °C is preferred. In a polymerization reaction of a monomer, it is the purpose of controlling a molecular weight and a chain transfer agent may be included. As a chain transfer agent, an aromatic system compound or mercaptans are preferred, and especially alkyl mercaptan is preferred. As an example of a chain transfer agent, n-octyl mercaptan, n-dodecyl mercaptan, t-dodecyl mercaptan, stearylmercaptan, or a  $\alpha$ -methylstyrene dimer ( $\text{CH}_2=\text{CPhCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$  [however, Ph is a phenyl group]) is mentioned preferably.

[0060]As a preceding paragraph story which starts an emulsion polymerization or a distributed polymerization, pre dispersion of the mixture which consists of a monomer, a surface-active agent, and a drainage system medium may be beforehand carried out with a homomixer or a high voltage emulsion machine. Yield of a polymer obtained eventually can be raised by agitating a mixture well before a polymerization start.

[0061]As for the polymer A, it is preferred to exist as particles in a drainage system medium. 10–1000 nm of mean particle diameter is preferred, its 10–300 nm is especially preferred, and its 10–200 nm is especially preferred. In order that mean particle diameter may obtain stable dispersion liquid in less than 10 nm, a lot of surface-active agents are needed, water and oil repellency falls by including a surface-active agent so much, and when it processes to the textiles dyed further, there is a problem which decoloring generates. In mean particle diameter, particles sediment in a drainage system medium at more than 1000 nm. Mean particle diameter can be measured with a dynamic-light-scattering device, an electron microscope, etc. By a method of the usual emulsion polymerization mentioned later, when polymerizing under existence of a surface-active agent, mean particle diameter is contained in the above-mentioned range.

[0062]Next, the polymer B of this invention is explained. A moisture powder type fluorine system copolymer composition thing of this invention is characterized by including the polymer B which is a polyamine copolymer

which has an amino group or ammonium in a side chain with the polymer A. It will not be limited especially if it is a monomer which has any one sort of an amino group or ammonium in a side chain or a monomer which has both these bases, and a polyamine copolymer including a polymerization unit of one or more sorts of \*\*\*\*\* as the polymer B of this invention. Especially, it is preferred to include one or more sorts of polymerization units which have any one sort of an amino group or ammonium in a side chain, and it is preferred that any one or more sorts of the polymerization unit especially shown by said formulas 1-8 are included.

[0063]As for a number average molecular weight of the polymer B, 5000-50000 are preferred, and especially 10000-30000 are preferred. If it is this range, while reactivity with the polymer A is controlled and being able to secure the mechanical stability of an emulsion, an adhesive improved effect with a processed material is acquired. Balance of water and oil repellency is also high. An improvement effect of the mechanical stability of an emulsion is deficient in a number average molecular weight at less than 5000, and oil repellency also falls. There is a possibility that water repellence may fall [ a number average molecular weight ] by 50000 \*\*. However, since the polymer A of this invention does not contain [ a polymer (a<sup>2</sup>) ] a carboxyl group, even if it uses the polymer B, it is low, and the stability of an emulsion is a stake to a disadvantage crack. [ of reactivity in a constituent ]

[0064]In the upper types 1-8, a chloride ion, acetate ion, formic acid ion, malic acid ion, and sulfate ion are mentioned as anion residue which X<sup>-</sup> expresses, for example. Especially, a chloride ion and acetate ion are preferred.

[0065]One sort or two sorts of a polymerization unit expressed with polyallylamine which combined one sort of a polymerization unit expressed with the formula 1 or the formula 5, or two sorts as the polymer B of this invention, and the formula 3 or the formula 7, A copolymer which combined one sort of a polymerization unit expressed with the formula 4 or the formula 8 or two sorts is mentioned preferably. Dilution stability and mechanical stability improve and it excels in this combination in respect of a performance improvement. In the case of the former, the adhesive property of the surface of a processed material after water-and-oil-repelling processing can also be improved further, and it can also give an exfoliation preventive effect of coating resin. Especially in the case of the latter, it excels in low-concentration water and oil repellency.

[0066]As for the polymer B, it is preferred to be ammonium-salt-ized with inorganic acid or organic acid, and it is preferred to be especially ammonium-salt-ized with chloride or acetic acid. Two or more sorts can be mixed and the polymer B can also be used, even if independent one sort. Although it is dependent also on a presentation of the polymer A, loadings of the polymer B in a constituent usually have preferred 0.1 - 3.0 mass % to the polymer A, and its 0.5 - 2.0 mass % is especially preferred. If it is this range, it is compatible in an adhesive improved effect to a processed material, and the mechanical stability of an emulsion. Since water and oil repellency is revealed in a small quantity, it is economical. On the other hand, quantity of the polymer B to the polymer A can expect neither stability nor a performance improvement effect, but is easy to reduce water repellence at more than 3.0 mass % at less than 0.1 mass %.

[0067]Other additive agents may be included in a fluorine system copolymer composition thing of this invention, as other additive agents — a cross linking agent, other polymer extenders, other water repellents, other oil repellent agents, an insecticide, fire retardant, a spray for preventing static electricity, color stabilizer, and \*\* — wrinkles — an agent, a stain blocker, etc. are mentioned. As a cross linking agent, for example A blocked isocyanate compound, a melamine resin compound, a glyoxal system resin compound, a urea system resin compound, and a cross-linking monomer (N-methylolacrylamide.) A polymer etc. which make block embodiment of 2-isocyanate ethyl methacrylate etc., etc. an indispensable polymerization unit are mentioned, and a blocked isocyanate compound or

a melamine resin compound is preferred. In this invention, solids concentration in a fluorine system copolymer composition thing has preferred 10 – 40 mass %, and its 15 – 30 mass % is especially preferred.

[0068]Although a manufacturing method in particular of a fluorine system copolymer composition thing of this invention is not limited, For example, it is good also as a 1 liquid setup-of-tooling product which made an emulsion containing the polymer A obtained by an emulsion polymerization method distribute uniformly what mixed the polymer B and other additive agents beforehand, and the polymer B can also be used as a 2 liquid setup-of-tooling product mixed at the time of use. When carrying out the emulsion polymerization of the polymer A, the polymer B may be added and an emulsion may be made to generate.

[0069]Thus, a fluorine system copolymer composition thing of this invention obtained reveals water and oil repellency in a small quantity, and the balance is high, and since an adhesive property to a processed material is excellent, it is used suitably for pretreatment for coating to textiles, a fiber fabric, or paper. Since the mechanical stability of an emulsion is high, it counts upon stable production and is efficient. A moisture powder type fluorine system copolymer composition thing of this invention is diluted to arbitrary concentration according to the purpose, a use, etc., and can be applied to a processed material. Arbitrary methods are adopted according to a kind of processed material, the preparation gestalten of a constituent, etc., and it deals also in an application method to a processed material. For example, a method of making adhere on the surface of a processed material by the coating methods, such as dip coating, and drying is adopted. As long as it is necessary, it may apply with a suitable cross linking agent, and curing may be performed.

[0070]A processed material in particular processed using a moisture powder type fluorine system copolymer composition thing of this invention is not limited, but a tree, leather, a fur, asbestos, glass, brick, cement, metal and its oxide, ceramics, a plastic, etc. other than textiles, a fiber fabric, or paper are mentioned. Also in these, a fiber fabric's is preferred and as a fiber fabric, Animals-and-plants nature natural fibers, such as cotton, hemp, wool, and silk, polyamide, polyester, Textiles of inorganic fibers, such as semi-synthetic fibers, such as synthetic fibers, such as polyvinyl alcohol, polyacrylonitrile, polyvinyl chloride, and polypropylene, rayon, and acetate, glass fiber, carbon fiber, and an asbestos fiber, or these mixed textiles are mentioned.

[0071]A moisture powder type fluorine system copolymer composition thing of this invention is used suitably for pretreatment for bonding of the above-mentioned processed material, or pretreatment for a lamination. By using a moisture powder type fluorine system copolymer composition thing of this invention, osmosis in a processed material of adhesives used bonding or when it laminates, and a strike-through can be prevented effectively. Therefore, especially a moisture powder type fluorine system copolymer composition thing of this invention is preferred as a pretreating agent for coating used for processing to textiles, a fiber fabric, or paper, a pretreating agent for bonding, or a pretreating agent for a lamination.

[0072]

[Example]The compound whose n it is shown to the glass beakers of <example 1 of the polymerization of polymer A> 1L by perfluoro-alkyl ethyl acrylate  $[F(CF_2)_nCH_2CH_2OCOCH=CH_2]$ , and is a mixture of 6-16 and whose average value of n is 9. It is described as FA below. ] (purity 93.6 mass %) 201.3 g, 17.5 g of dioctyl malate (DOM), 6.7 g of N-methylolacrylamide (NMAA), 0.8 g of n-dodecyl mercaptan (DoSH), polyoxyethylene oleylether (30 average addition mols of ethylene oxide) (the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. company make.) trade name "Nonion E230" 9.7g and a polyethylene polyoxy propylene block copolymer (the product made from Nippon Oil & Fats Co., Ltd. ) the trade name "Pronon 204" 2.7g, dipolyoxy ethylene 2, 4, 7, and 9-tetramethyl 5-crepe de Chine 4 and 7-



diether (the product made from Air Products and Chemical Inc.) Trade name "SAFI Norian 485" 2.2 g, 107.6 g dipropylene glycol (DPG), and 390.3 g ion exchange water were thrown in. Then, this mixture was heated at 50 °C in the water bath, and it mixed using the homomixer (Product made from the formation of a special opportunity, "TK gay mixer MK2"). Next, it emulsified on condition of 40MPa using the high voltage emulsification machine ("LAB60-10TBS" by an APV gauhin company), keeping this mixed liquor at 50 °C. 646.2 g of this emulsified liquid is transferred to the autoclave of 1L, and it is the acetic acid 1.9g and 2,2' - azobis [2 - (2-imidazoline 2 yl) propane] After adding 2.5 g, nitrogen replaced the inside. Next, temperature was raised to 55 °C, the polymerization reaction was performed for 10 hours, pressing fit and agitating 49.4 g of VCM/PVC, and the opalescence emulsion was obtained. This solution was filtered under pressure using the ADVANTEC Co., Ltd. make C-63 filter paper. The solids concentration which dried and asked for the emulsion after filtration on 120 °C and the conditions of 4 hours was 34.2 mass %. The mean particle diameter of the polymer measured with the dynamic-light-scattering particle diameter measuring device (the Otsuka Electronics make, "ELS-800") was 120 nm. What was diluted with ion exchange water so that the solids concentration of an emulsion might become 20 mass % was used as the undiluted solution A.

[0073] To the glass beakers of <example 2 of the polymerization of polymer A> 1L, 201.3 g of FA, 16.7 g of DOM, 6.2 g of NMAA, 4.0 g of acrylic acid, 0.8 g of DoSH, the polyoxyethylene oleylether used in the example 1 of a polymerization, The polyethylene polyoxy propylene block copolymer, dipolyoxy ethylene- 2, 4, 7, and 9-tetramethyl 5-crepe de Chine 4, 7-diether, and DPG were added in equivalent amount with the example 1 of a polymerization, respectively, and 390.1 g ion exchange water was thrown in. Then, 648.5 g of the emulsified liquid obtained by emulsifying this mixture like the example 1 of a polymerization is transferred to the autoclave of 1L, and it is the acetic acid 1.9g and 2,2' - azobis [2 - (2-imidazoline 2 yl) propane] After adding 2.5 g, nitrogen replaced the inside. Next, temperature was raised to 55 °C, the polymerization reaction was performed for 10 hours, pressing fit and agitating 47.1 g of VCM/PVC, and the white emulsion was obtained. This solution was filtered under pressure using the ADVANTEC Co., Ltd. make C-63 filter paper. The solids concentration of the emulsion after filtration was 33.1 mass %. The mean particle diameter of the polymer was 145 nm. What was diluted with ion exchange water so that the solids concentration of an emulsion might become 20 mass % was used as the undiluted solution B.

[0074][Examples 1-9] The constituent for evaluation shown in Table 1 was prepared using the undiluted solution A and the undiluted solution B. The polymer B in Table 1 expresses the following.

\* PAA-HCL : poly allylamine hydrochloride (product made from Nitto Boseki Co., Ltd. )

\* PVAD : poly cyclic amidine (product made from Mitsubishi Chemical )

\* NK-100PM : acrylic graft polyethyleneimine hydrochloride (product made from NIPPON SHOKUBAI Co., Ltd. )

[0075]

[Table 1]

表 1

	重合体A	重合体B	重合体Bの重合体Aに対する割合 (質量%)
例 1	原液A	PAA-HCL	0.5
例 2	原液A	PAA-HCL	1.0
例 3	原液A	PVAD	0.5
例 4	原液A	NK100PM	0.5
例 5	原液A	無し	0.0
例 6	原液B	無し	0.0
例 7	原液B	PAA-HCL	0.5
例 8	原液B	PVAD	0.5
例 9	原液B	NK-100PM	0.5

[0076]What prepared the constituent for evaluation so that it might become 1 mass % or 2 mass % using tap water was used as the treating solution. The examination cloth was immersed in the treating solution, cloth was extracted between two platens, using undyed cotton (100%) broadcloth cloth as an examination cloth, and the wet pickup was made into 70 mass %. Subsequently, it dried for 60 seconds at 110 \*\*, it heat-treated for 90 seconds at 170 more \*\*, and the examination cloth was produced. About the obtained examination cloth, the following method estimated water repellence and oil repellency, and the result was shown in Table 5.

[0077][water-repellent evaluation] — the water-repellent number which is performed according to the spray examination of JIS L1092 (1992), and is shown in Table 2 — a table — the bottom. The numerals of + and - were attached and expressed about what shows each middle water-repellent number.

[0078]

[Table 2]

表 2

撥水性ナンバー	状 態
100	表面に付着湿潤がないもの
90	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
80	表面に部分的に湿潤を示すもの
70	表面に湿潤を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	表裏両面が完全に湿潤を示すもの

[0079][Oil-repellent evaluation] It carried out according to AATCC-Test Method 118-1997, and expressed with the oil-repellent number shown in Table 3. The numerals of + and - were attached and expressed about what shows

each middle oil-repellent number.

[0080]

[Table 3]

表 3

撥油性 No.	試 験 溶 液	表面張力 dyn/cm (25℃)
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	ヌジオール65部/ ヘキサデカン35部	29.6
1	ヌジオール	31.2
0	1に及ばないもの	—

[0081]The further following method estimated the stability of the water-and-oil-repelling processing bath, and the result was shown in Table 5.

[Evaluation of stability] Capacity added 10g picking and 227.5g of tap water to the cup made from polyethylene of 300mL, and diluted the constituent for evaluation. Next, 12.5g of color dye fixing agents for nylon (the product made from Akinari Chemical industry, the "dimmer fix ES") diluted to 0.5 mass % as an anionic substance were added, and the evaluation solution was produced. The temperature of the obtained evaluation solution was 25 \*\* by the water bath, and 2500 rpm was agitated for 5 minutes using the homomixer (the product made from the formation of a special opportunity, "TK gay mixer MK2"). This solution was filtered using black polyester doeskin cloth, and the quantity of the residue which remained on cloth was evaluated in five steps visually shown in Table 4. The state where the 5th class does not have a residue is shown, and this shows a state with the best stability. It is shown hereafter that the amount of residues increases in order to the 1st class, and the 1st class shows the state where stability is the worst. The result evaluated by the same conditions using the diluent of only the constituent for evaluation which does not add a dye fixing agent was also doubled, and it was shown in Table 5.

[0082]

[Table 4]

表 4

(級)	評価基準
5	残さなし
4	残さ極少量
3	残さ少量
2	残さ多い
1	残さ非常に多い

[0083]

[Table 5]

	撥水性／撥油性		安定性	
	1 質量%	2 質量%	無添加	フィックス剤添加
例 1	80 - / 4 -	90 / 5	4	4
例 2	80 - / 4 -	100 - / 5	5	4
例 3	80 - / 4	90 / 5	4	3
例 4	90 / 4	100 / 5	4	4
例 5	50 / 1 -	90 / 3 -	3	2
例 6	0 / 0	50 / 0	2	2
例 7	0 / 0	50 / 0	2	2
例 8	0 / 0	50 / 0	1	1
例 9	0 / 0	50 / 1	2	1

[0084]

[Effect of the Invention] Since the water and oil repellency which was conventionally excellent in a small quantity compared with elegance is revealed and it excels in the adhesive property to a processed material, the moisture powder type fluorine system copolymer composition thing of this invention can be used conveniently for pretreatment for coating, pretreatment for bonding, or pretreatment for a lamination. Since it excels in the mechanical stability of an emulsion, it counts upon the production which was stabilized as for on-site processing. Therefore, since a poor result can be reduced, it is economically effective.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-220539

(P2002-220539A)

(43)公開日 平成14年8月9日(2002.8.9)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
C 0 8 L 101/04		C 0 8 L 101/04	4 H 0 2 0
33/14		33/14	4 J 0 0 2
39/02		39/02	4 J 0 3 8
79/02		79/02	4 L 0 3 3
79/04		79/04	Z 4 L 0 5 5
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2001-16731(P2001-16731)	(71)出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(22)出願日	平成13年1月25日(2001.1.25)	(72)発明者	杉本 修一郎 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
		(74)代理人	100080159 弁理士 渡辺 望穂 (外1名)
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 水分散型フッ素系共重合体組成物

(57)【要約】

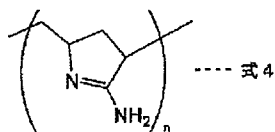
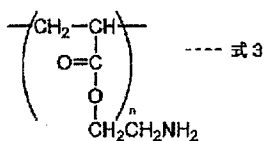
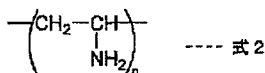
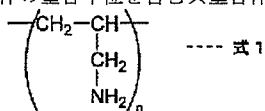
【課題】少量で優れた撥水撥油性を発現し、被処理物への接着性が高く、かつ撥水撥油加工時の安定性に優れる水分散型フッ素系共重合体組成物の提供。

【解決手段】水系媒体、ポリフルオロアルキル基を有する単量体の重合単位と、ポリフルオロアルキル基とカルボキシル基とを有さない単量体の重合単位とを含む共重合体、および側鎖にアミノ基またはアンモニウム基を含むポリアミン共重合体を含む水分散型フッ素系共重合体組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】水系媒体、下記重合体 A および下記重合体 B を含む水分散型フッ素系共重合体組成物。

重合体 A：ポリフルオロアルキル基と 1 個の重合性不飽和基とを有する単量体の重合単位、およびポリフルオロアルキル基とカルボキシル基とを有さず 1 個以上の重合性不飽和基を有する単量体の重合単位を含む共重合体。\*



式 1～8 において、

n は、それぞれ独立に、1 以上の正の整数を表し、

X<sup>-</sup> は、それぞれ独立に、アニオン残基を表す。

【請求項 3】コーティング用前処理、ボンディング用前処理またはラミネート用前処理に用いる、請求項 1 または 2 に記載の水分散型フッ素系共重合体組成物。

【請求項 4】繊維、繊維織物または紙への処理に用いる、請求項 1、2 または 3 に記載の水分散型フッ素系共重合体組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、被処理物へ撥水撥油性を付与する水分散型フッ素系共重合体組成物に関する。

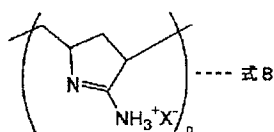
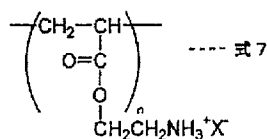
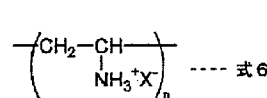
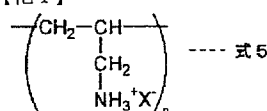
【0002】

【従来の技術】ポリフルオロアルキル基を含む付加重合性の重合性単量体の重合単位を有する重合体を水系媒体分散液とした撥水撥油性剤を用いて繊維製品または紙等を処理し、それらの表面に撥水撥油性や耐水耐油性を付与する技術は、現在工業的に行われている。また、該水系媒体分散液の製造方法は、重合体を水系媒体中に乳化剤を用いて乳化分散して製造する方法や、付加重合性の重合性単量体を用いて乳化重合により製造する方法が知られている。これまでこれらの撥水撥油性剤については、撥水撥油性の向上とともに、洗濯や摩擦に対する耐久性の

\* 重合体 B：側鎖にアミノ基またはアンモニウム基を有するポリアミン共重合体。

【請求項 2】重合体 B が、下式 1～8 で示される重合単位のいずれか 1 種以上を含むポリアミン共重合体である、請求項 1 に記載の水分散型フッ素系共重合体組成物。

## 【化 1】



向上や耐水耐油性の改良が行われてきた。また、ポリエステル、ナイロンまたはアクリルなどの合成繊維、綿、ウールまたは絹などの天然繊維等、種々の繊維に対する適応性を向上させる技術が検討されている。これらを達成するために特定の有機溶剤の使用、特定の単量体の使用、特定の界面活性剤の使用等が提案されている。さらに近年は、経済性見地から少量で撥水撥油性、耐水耐油性が付与できる効率的な撥水撥油性剤、低い熱処理温度で撥水撥油性、耐水耐油性が発現する撥水撥油性剤、加工効率の向上を目指して加工時に仕上り不良が発生せず、加工条件に左右されない安定な撥水撥油性剤に対する要望が高まっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】特開平 6-49319 号公報では、含フッ素アクリル系重合体エマルジョンにカチオン性水溶性高分子化合物を配合し、繊維等への接着性を向上させる技術が開示されている。しかし、該重合体にはカルボキシル基が含まれるため、カチオン性水溶性高分子化合物と反応しやすく、加工安定性が不充分であった。すなわち、撥水性と撥油性とを両立し、加工時の安定性および被処理物への接着性を同時に確保することは困難であった。

【0004】

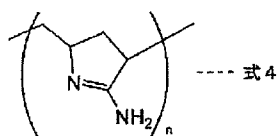
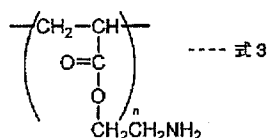
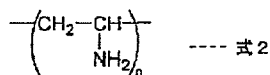
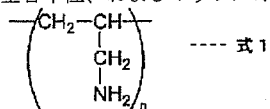
【課題を解決するための手段】本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、少量で撥水撥油性を

発現し、かつ撥水撥油加工時の安定性に優れた水分散型フッ素系共重合体組成物を、特定のポリフルオロ基含有共重合体と特定のポリアミン共重合体とを含む組成物とすることにより実現した。すなわち、本発明は下記の

(1)～(4)に示す水分散型フッ素系共重合体組成物である。

(1) 水系媒体、下記重合体Aおよび下記重合体Bを含む水分散型フッ素系共重合体組成物。

重合体A：ポリフルオロアルキル基と1個の重合性不飽和基とを有する単量体の重合単位、およびポリフルオロ\*10

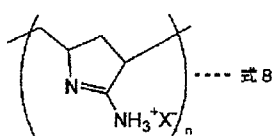
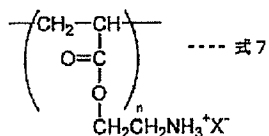
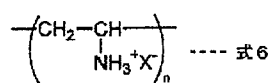
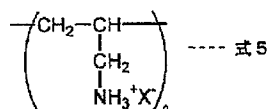


\*アルキル基とカルボキシル基とを有さず1個以上の重合性不飽和基を有する単量体の重合単位を含む共重合体。  
重合体B：側鎖にアミノ基またはアンモニウム基を有するポリアミン共重合体。

(2) 重合体Bが、下式1～8で示される重合単位のいずれか1種以上を含むポリアミン共重合体である水分散型フッ素系共重合体組成物。

【0005】

【化2】



【0006】式1～8において、nは、それぞれ独立に、1以上の正の整数を表し、X<sup>-</sup>は、それぞれ独立に、アニオン残基を表す。

(3) コーティング用前処理、ボンディング用前処理またはラミネート用前処理に用いる水分散型フッ素系共重合体組成物。

(4) 繊維、繊維織物または紙への処理に用いる水分散型フッ素系共重合体組成物。

【0007】

【発明の実施の形態】本明細書においては、アクリレートとメタクリレートとを総称して(メタ)アクリレートと記す。(メタ)アクリルアミド等の表記においても同様である。また、本明細書においては、ポリフルオロアルキル基をR<sup>f</sup>基と記す。本発明における重合体Aは、R<sup>f</sup>基と1個の重合性不飽和基とを有する単量体の重合単位、およびR<sup>f</sup>基とカルボキシル基とを有さず1個以上の重合性不飽和基を有する単量体の重合単位を含む共重合体である。

【0008】本発明において、R<sup>f</sup>基とは、アルキル基の水素原子の2個以上がフッ素原子に置換された基をいう。R<sup>f</sup>基の炭素数は2～20が好ましく、特に6～16が好ましい。R<sup>f</sup>基は、直鎖構造であっても分岐構造

であってもよく、直鎖構造が好ましい。分岐構造である場合には、分岐部分がR<sup>f</sup>基の末端部分に存在し、かつ炭素数1～4の短鎖であるのが好ましい。

【0009】R<sup>f</sup>基は、フッ素原子以外の他のハロゲン原子を含んでいてもよい。他のハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。また、R<sup>f</sup>基中の炭素-炭素結合間には、エーテル性酸素原子またはチオエーテル性硫黄原子が挿入されていてもよい。R<sup>f</sup>基の末端部分の構造としては、-CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-CF<sub>2</sub>H、-CFH<sub>2</sub>または-CF<sub>2</sub>Cl等が挙げられ、これらの中でも-CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>が好ましい。R<sup>f</sup>基中のフッ素原子の数は、[(R<sup>f</sup>基中のフッ素原子数)/(R<sup>f</sup>基と同一炭素数の対応するアルキル基中に含まれる水素原子数)]×100(%)で表現した場合に、60%以上が好ましく、特に80%以上が好ましい。

【0010】さらにR<sup>f</sup>基は、アルキル基の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基(すなわちペルフルオロアルキル基)、またはペルフルオロアルキル基を末端部分に有する基が好ましい。ペルフルオロアルキル基の炭素数は2～20が好ましく、特に6～16が好ましい。ペルフルオロアルキル基の炭素数が少なすぎると撥水性および撥油性が低下しやすく、ペルフルオロアルキ

ル基の炭素数が多すぎると取扱いが困難になるおそれがある。

【0011】 $R^f$  基の具体例としては、以下の基が好ましく挙げられる。 $C_4F_9-$ 、 $[F(CF_2)_4-]$ 、 $(CF_3)_2CFCF_2-$ 、 $(CF_3)_3C-$ 、または $CF_3CF_2(CF_3)CF-$ 等の構造異性の基のいずれか]、 $C_5F_{11}-$  [たとえば $F(CF_2)_5-$ ]、 $C_6F_{13}-$  [たとえば $F(CF_2)_6-$ ]、 $C_7F_{15}-$  [たとえば $F(CF_2)_7-$ ]、 $C_8F_{17}-$  [たとえば $F(CF_2)_8-$ ]、 $C_9F_{19}-$  [たとえば $F(CF_2)_9-$ ]、 $C_{10}F_{21}-$  [たとえば $F(CF_2)_{10}-$ ]、 $C_{12}F_{25}-$  [たとえば $F(CF_2)_{12}-$ ]、 $C_{14}F_{29}-$  [たとえば $F(CF_2)_{14}-$ ]、 $C_{16}F_{33}-$  [たとえば $F(CF_2)_{16}-$ ]、 $C_{11}(CF_2)_s-$  ( $s$ は1~16の整数。)、 $H(CF_2)_t-$  ( $t$ は1~16の整数。)、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_y-$  ( $y$ は1~14の整数。)等。

【0012】 $R^f$  基が、炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子、またはチオエーテル性硫黄原子が挿入された基である場合の具体例としては、以下の基が好ましく挙げられる。 $F(CF_2)_sOCF(CF_3)-$ 、 $F[CF(CF_3)CF_2O]$ 、 $CF(CF_3)CF_2CF_2-$ 、 $F[CF(CF_3)CF_2O]$ 、 $CF(CF_3)-$ 、 $F[CF(CF_3)CF_2O]$ 、 $CF_2CF_2-$ 、 $F(CF_2CF_2CF_2O)$ 、 $CF_2CF_2-$ 、 $F(CF_2CF_2O)$ 、 $CF_2CF_2-$ 、 $F(CF_2)_sSC^*$   
 $R^f-Q-OCOCR=CH_2$

式 $a^{II}$ における $R^f$ としては、上記において例示した $R^f$ 基であればいずれであってもよいが、中でも、エーテル性酸素原子またはチオエーテル性硫黄原子を含まない $R^f$ 基が好ましく、特にペルフルオロアルキル基が好ましく、とりわけ直鎖構造のペルフルオロアルキル基が好ましい。直鎖構造のペルフルオロアルキル基としては、 $-(CF_2)_m-F$  (ただし、 $m$ は1~16の整数であり、4~16の整数が好ましく、特に6~12の整数が好ましい。)で表される基が好ましい。

【0015】式 $a^{II}$ における $Q$ としては、 $-(CH_2)_{pq}-$ 、 $-(CH_2)_pCONR^g(CH_2)_q-$ 、 $-(CH_2)_pOCONR^g(CH_2)_q-$ 、 $-(CH_2)_pSO_2NR^g(CH_2)_q-$ 、 $-(CH_2)_pNHCONH(CH_2)_q-$ 、 $-(CH_2)_pCH(OH)(CH_2)_q-$ 、 $-(CH_2)_pCH(OCOR^g)(CH_2)_q-$ 、一等が好ましく挙げられる。ただし、 $R^g$ は水素原子または炭素数1~4のアルキル基を示す。また、 $p$ および $q$ はそれぞれ独立に0以上の整数を示し、 $p+q$ は1~22の整数である。

【0016】特に、式 $a^{II}$ における $Q$ は、 $-(CH_2)_{pq}-$ 、 $-(CH_2)_pCONR^g(CH_2)_q-$ 、または $-(CH_2)_pSO_2NR^g(CH_2)_q-$ であり、かつ、 $q$ が2以上の整数であり、かつ $p+q$ が2~

\* $F(CF_3)-$ 、 $F[CF(CF_3)CF_2S]$ 、 $CF(CF_3)CF_2CF_2-$ 、 $F[CF(CF_3)CF_2S]$ 、 $CF(CF_3)-$ 、 $F[CF(CF_3)CF_2S]$ 、 $CF_2CF_2-$ 、 $F(CF_2CF_2CF_2S)$ 、 $CF_2CF_2-$ 、 $F(CF_2CF_2S)$ 、 $CF_2CF_2-$  (ここで、 $r$ は独立に1~10の整数、 $u$ は独立に2~6の整数、 $v$ は独立に1~11の整数、 $w$ は独立に1~11の整数を示す。)等。

【0013】本発明における重合体Aは、 $R^f$ 基と1個の重合性不飽和基とを有する単量体( $a^I$ )の重合単位、および $R^f$ 基とカルボキシル基とを有せず1個以上の重合性不飽和基を有する単量体( $a^2$ )の重合単位を含む共重合体であれば特に限定されない。重合性不飽和基としては、オレフィン類の残基、ビニルエーテル類の残基、ビニルエステル類の残基、(メタ)アクリレート類の残基、スチレン類の残基等が挙げられる。 $R^f$ 基と1個の重合性不飽和基とを有する単量体としては、 $R^f$ 基を有する(メタ)アクリレートが好ましい。

【0014】重合体Aに含まれる $R^f$ 基を有する(メタ)アクリレートとは、 $R^f$ 基が(メタ)アクリレートのアルコール残基部分に存在する化合物をいう。 $R^f$ 基を有する(メタ)アクリレートとしては、下式 $a^{II}$ で表される化合物が好ましく挙げられる。ただし、式 $a^{II}$ において $R^f$ は $R^f$ 基、 $Q$ は2価の有機基、 $R$ は水素原子またはメチル基を示す。

・・・式 $a^{II}$

6である場合が好ましく、 $p+q$ が2~6である場合の $-(CH_2)_{pq}-$  (すなわち、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基)である場合がさらに好ましい。また、式 $a^{II}$ において、 $Q$ と結合する $R^f$ の炭素原子には、フッ素原子が結合しているのが好ましい。

【0017】 $R^f$ 基を有する(メタ)アクリレートとしては、具体的には、下記化合物が好ましく挙げられる。ただし、下記化合物中の $R$ は水素原子またはメチル基を示す。

$F(CF_2)_5CH_2OCOCR=CH_2$ 、  
 $F(CF_2)_6CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 、  
 $H(CF_2)_6CH_2OCOCR=CH_2$ 、  
 $H(CF_2)_9CH_2OCOCR=CH_2$ 、  
 $H(CF_2)_{10}CH_2OCOCR=CH_2$ 、  
 $H(CF_2)_8CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 、  
 $F(CF_2)_8CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 、  
 $F(CF_2)_9CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 、  
 $F(CF_2)_{10}CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 、  
 $F(CF_2)_{12}CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 、  
 $F(CF_2)_{14}CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 、  
 $F(CF_2)_{16}CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 、  
 $(CF_3)_2CF(CF_2)_4CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 、



$(CF_3)_2CF(CF_2)_5CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 、  
 $(CF_3)_2CF(CF_2)_5CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 、  
 $F(CF_2)_5SO_2N(C_3H_7)CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 、  
 $F(CF_2)_5(CH_2)_4OCOCR=CH_2$ 、  
 $F(CF_2)_5SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 、  
 $F(CF_2)_5SO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 、  
 $F(CF_2)_5CONHCH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 、  
 $(CF_3)_2CF(CF_2)_5CH_2CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 、  
 $(CF_3)_2CF(CF_2)_5CH_2CH(OCOCH_3)OCOCR=CH_2$ 、  
 $(CF_3)_2CF(CF_2)_5CH_2CH(OH)CH_2OCOCR=CH_2$ 、  
 $(CF_3)_2CF(CF_2)_7CH_2CH(OH)CH_2OCOCR=CH_2$ 、  
 $F(CF_2)_5CH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 、  
 $F(CF_2)_5CONHCH_2CH_2OCOCR=CH_2$ 。

【0018】重合体A中には、上記の $R^f$ 基を有する(メタ)アクリレート重合単位を1種単独で、または2種以上含むのが好ましい。 $R^f$ 基を有する(メタ)アクリレートの重合単位を2種以上含む場合には、炭素数の異なる $R^f$ 基を有する(メタ)アクリレートの重合単位を含むのが好ましい。

【0019】さらに重合体Aは、 $R^f$ 基と1個の重合性不飽和基とを有する単量体( $a^1$ )の重合単位とともに、 $R^f$ 基とカルボキシル基とを有さず1個以上の重合性不飽和基を有する単量体( $a^2$ )の重合単位を含む。単量体( $a^2$ )としては、 $R^f$ 基とカルボキシル基とを有さない公知または周知の単量体が挙げられ、1種または2種以上の単量体( $a^2$ )を組み合わせる用いることができる。物性面からは、2種以上の単量体( $a^2$ )を組み合わせる用いることが、被処理物への接着性が向上し、かつエマルジョンの機械的安定性が確保できるため好ましい。

【0020】単量体( $a^2$ )としては、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシル基を有する単量体( $a^2$ )、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン等のハロゲン原子を有する単量体( $a^2$ )、カルボン酸ビニルエステル、カルボン酸アリルエステル等のオキシカルボニル基を有する単量体( $a^2$ )、ジアルキルマレート等の2以上のカルボニルオキシ基を有する単量体( $a^2$ )、(メタ)アクリルアミド、N-置換(メタ)アクリルアミド等のアミド基を有する単量体( $a^2$ )、ブロック化イソシアネート基含有(メタ)アクリレート等のブロック化イソシアネート基を有する単量体( $a^2$ )、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基を有する単量体( $a^2$ )、アジリジニル(メタ)アクリレート、アジリジニルアルキル(メタ)アクリレート等のアジリジニル基を有する単量体( $a^2$ )、ポリオキシアルキレンモノ(メタ)アクリレートモノメチルエーテル、ポリオキシアルキレンジ(メタ)アクリレート等のポリオキシアル

キレン基を有する単量体( $a^2$ )、ポリジメチルシロキサン基を有する(メタ)アクリレート等のポリジメチルシロキサン基を有する単量体( $a^2$ )、トリアリルシアヌレート等のシアヌレートエステル基を有する単量体( $a^2$ )、その他、置換アミノアルキル(メタ)アクリレート、アルアルキル(メタ)アクリレート、アルキルビニルエーテル、(置換アルキル)ビニルエーテル、ビニルアルキルケトン、N-ビニルカルバゾール、マレイミド、N-メチルマレイミド、モノオレフィン、ジオレフィン、スチレン、炭素数1~22のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートおよび炭素数5~8のシクロアルキル基を有するシクロアルキル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0021】中でも、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシル基を有する単量体( $a^2$ )、塩化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、クロロブレン等のハロゲン原子を有する単量体( $a^2$ )、酢酸ビニル、酢酸アリル等のオキシカルボニル基を有する単量体( $a^2$ )、ジオクチルマレート等の2以上のカルボニルオキシ基を有する単量体( $a^2$ )、(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、メチロール化ジアセトン(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等のアミド基を有する単量体( $a^2$ )、ブロック化イソシアネート基含有(メタ)アクリレート等のブロック化イソシアネート基を有する単量体( $a^2$ )、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基を有する単量体( $a^2$ )、アジリジニル(メタ)アクリレート、アジリジニルエチル(メタ)アクリレート等のアジリジニル基を有する単量体( $a^2$ )、ポリオキシアルキレンモノ(メタ)アクリレートモノメチルエーテル、ポリオキシアルキレンモノ(メタ)アクリレート(2-エチルヘキシル)エーテル、ポリオキシアルキレンジ(メタ)アクリレート、2-ポリオキシアルキレンモノ(メタ)アクリレート等のポリオキシアルキレン基を有する単量体( $a^2$ )、ポリジメチルシロキサン基を有する(メタ)アクリレート等のポリジメチルシロキサン基を有する単量体( $a^2$ )、トリアリルシアヌレート等のシアヌレートエステル基を有する単量体( $a^2$ )その他、(2-ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、アルキルビニルエーテル、(ハロゲン化アルキル)ビニルエーテル、ビニルアルキルケトン、N-ビニルカルバゾール、マレイミド、N-メチルマレイミド、エチレン、ブタジエン、イソブレン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン等が好ましい。

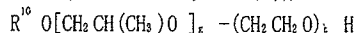
【0022】特に、単量体( $a^2$ )としては、ヒドロキ

シル基またはN-メチロール基で置換されたアミド基を有する単量体 ( $a^2$ ) を含むことが好ましく、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル (メタ) アクリレートおよびN-メチロール (メタ) アクリルアミドから選ばれる1種以上を含むことが特に好ましい。さらに、単量体 ( $a^2$ ) としては、上記ヒドロキシシル基またはN-メチロール基で置換されたアミド基を有する単量体と併用して、塩化ビニル、ブロック化イソシアネート基含有 (メタ) アクリレート、炭素数1~22のアルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレートおよび炭素数5~8のシクロアルキル基を有するシクロアルキル (メタ) アクリレート等から選ばれる1種以上を含むことが好ましい。

【0023】本発明においては、単量体 ( $a^2$ ) としてカルボキシシル基を有さない単量体を使用する。カルボキシシル基を有すると、重合体Bとの反応性が高くなるために、繊維への接着性向上効果が不充分となる。さらに水分散体 (エマルジョン) の凝集沈降が起こり、希釈安定性、機械的安定性などが不充分になり実用上好ましくない。ただし、重合体Bを過剰量用いると水分散体の安定性を向上できる場合もあるが、この場合には撥水撥油性が低下するために好ましくない。本発明では、カルボキシシル基を有する単量体を使用しないので、安定性に優れ、優れた撥水撥油性を被処理物に付与できる。

【0024】本発明において重合体Aとは、単量体 ( $a^1$ ) の重合単位と単量体 ( $a^2$ ) の重合単位とを含む共重合体であるが、単量体 ( $a^1$ ) の重合単位または単量体 ( $a^2$ ) の重合単位のいずれか1種を含む重合体の混合物であっても、本発明と同様の効果を有する。重合体A中の各重合単位の割合は、単量体 ( $a^1$ ) の重合単位は60~96質量%が好ましく、単量体 ( $a^2$ ) の重合単位は4~40質量%が好ましい。

【0025】本発明においては、単量体 ( $a^1$ ) および単量体 ( $a^2$ ) は、水系媒体中、界面活性剤 (c) の存在下に乳化分散させた後に、重合するのが好ましい。界面活性剤 (c) は1種単独でも2種以上を組み合わせてもよく、界面活性剤 (c) は、ノニオン性界面活性剤のみからなってもよく、ノニオン性界面活性剤と\*



式  $c^{11}$  中の  $R^{10}$  は、直鎖構造または分岐構造のいずれであってもよい。hは10~30の整数が好ましく、gは0~10の整数が好ましい。hが4以下、またはgが21以上では、水に難溶性となり、水系媒体中に均一に溶解しないため、浸透性向上効果を低下させるおそれがある。また、hが51以上では親水性が高くなり、撥水性を低下させるおそれがある。

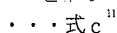
【0029】化合物 (式  $c^{11}$ ) の具体例としては下記化合物が挙げられる。ただし、下式においてhおよびgは上記と同じ意味を示し、好ましい態様も同じである。また、オキシエチレン基とオキシプロピレン基とはブロッ

\*とともにノニオン性界面活性剤以外の界面活性剤からなってもよい。ノニオン性界面活性剤以外の界面活性剤としては、カチオン性界面活性剤または両性界面活性剤が好ましい。

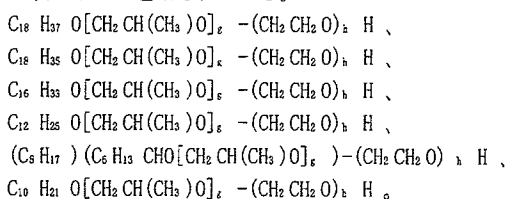
【0026】界面活性剤 (c) におけるノニオン性界面活性剤としては、下記界面活性剤 ( $c^1$ ) ~ ( $c^6$ ) から選択される1種以上のノニオン性界面活性剤が好ましい。界面活性剤 ( $c^1$ ) は、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテル、またはポリオキシアルキレンモノアルカポリエニルエーテルからなるノニオン性界面活性剤である。界面活性剤 ( $c^1$ ) におけるアルキル基、アルケニル基またはアルカポリエニル基は、それぞれ炭素数4~26であるのが好ましい。また、アルキル基、アルケニル基またはアルカポリエニル基は、それぞれ直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。分岐構造である場合には、2級アルキル基、2級アルケニル基または2級アルカポリエニル基が好ましい。アルキル基、アルケニル基またはアルカポリエニル基の具体例としては、オクチル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、ペヘニル基 (ドコシル基)、またはオレイル基 (9-オクタデセニル基) 等が挙げられる。

【0027】界面活性剤 ( $c^1$ ) は、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル、またはポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテルであるのが好ましい。界面活性剤 ( $c^1$ ) のポリオキシアルキレン部分は、1種または2種のオキシアルキレン基からなるのが好ましく、2種からなる場合にはそれらの連なり方はブロック状であることが好ましい。ポリオキシアルキレン部分は、オキシエチレン基および/またはオキシプロピレン基が2個以上連なった部分からなるのが好ましい。

【0028】界面活性剤 ( $c^1$ ) としては、下式  $c^{11}$  で表される化合物が好ましい。ただし、式  $c^{11}$  中の  $R^{10}$  は炭素数8以上のアルキル基または炭素数8以上のアルケニル基を示し、gは0~20の整数を示し、hは5~50の整数を示す。また、gとhとが2以上である場合、式  $c^{11}$  中のオキシエチレン基とオキシプロピレン基とはブロック状になって連結されている。

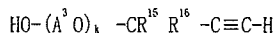
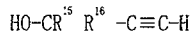
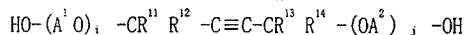
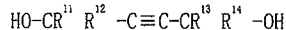


ク状になって連結されている。

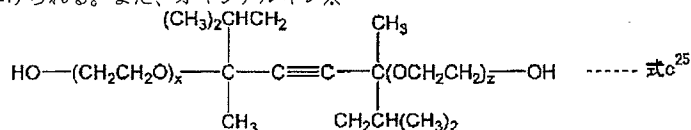


【0030】界面活性剤 ( $c^2$ ) は、分子中に1個以上の炭素-炭素三重結合および1個以上の水酸基を有し、かつ界面活性を示す化合物からなるノニオン性界面活性剤である。界面活性剤 ( $c^2$ ) は、分子中に1個の炭素

一炭素三重結合、および1個または2個の水酸基を有する化合物からなるノニオン性界面活性剤が好ましい。また、該ノニオン性界面活性剤は、部分構造としてポリオキシアルキレン部分を有していてもよい。ポリオキシアルキレン部分としては、ポリオキシエチレン部分、ポリオキシプロピレン部分、オキシエチレン基とオキシプロ\*

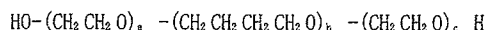
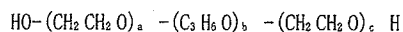


【0032】ただし、式 $c^{21}$ ～式 $c^{24}$ 中の $\text{A}^1$ 、 $\text{A}^2$ および $\text{A}^3$ は、それぞれ独立に、アルキレン基を示し、 $i$ および $j$ はそれぞれ0以上の整数を示し( $i+j$ )は1以上の整数である。 $k$ は1以上の整数を示す。 $i$ 、 $j$ または $k$ がそれぞれ2以上である場合には、 $\text{A}^1$ 、 $\text{A}^2$ および $\text{A}^3$ は、それぞれ1種のアルキレン基のみからなっている、2種以上のアルキレン基からなっている、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ および $\text{R}^{16}$ は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を示す。アルキル基は炭素数1～12のアルキル基が好ましく、特に炭素数6～12のアルキル基が好ましい。具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基およびイソブチル基などが挙げられる。また、オキシアルキレン※

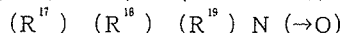
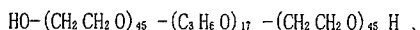
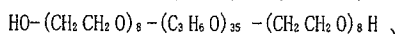
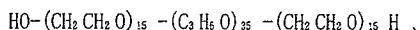


【0035】ノニオン性界面活性剤(式 $c^{25}$ )としては、 $x$ と $z$ との和の平均が1.0であるノニオン性界面活性剤、 $x$ が0でありかつ $z$ が0であるノニオン性界面活性剤、または $x$ と $z$ との和の平均が1.3であるノニオン性界面活性剤が好ましい。

【0036】界面活性剤( $c^3$ )は、オキシエチレンが2個以上連続して連なったポリオキシエチレン部分と、炭素数3以上のオキシアルキレンが2個以上連続して連なった部分とが連結し、かつ、両末端が水酸基である化合物からなるノニオン性界面活性剤である。界面活性剤( $c^3$ )における炭素数3以上のオキシアルキレンとしては、オキシテトラメチレンおよび/またはオキシプロ\*



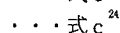
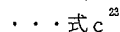
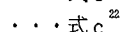
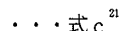
【0038】界面活性剤( $c^3$ )の具体例としては、下記の化合物が好ましい。



式 $c^{41}$ 中の $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{18}$ および $\text{R}^{19}$ は、それぞれ独立に1価の炭化水素基を示す。分子中にアミノオキシド部分

\*ビレン基とがランダム状に連なった部分、またはポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとがブロック状に連なった部分、が挙げられる。

【0031】界面活性剤( $c^2$ )としては、下式 $c^{21}$ 、式 $c^{22}$ 、式 $c^{23}$ または式 $c^{24}$ で表される化合物が好ましい。



※ン部分としては、オキシエチレン部分、オキシプロピレン部分またはオキシエチレン部分とオキシプロピレン部分の両方からなるのが好ましい。また、界面活性剤( $c^2$ )中のオキシアルキレン基の個数は、1～50が好ましい。

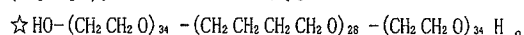
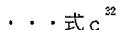
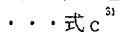
【0033】さらに、界面活性剤( $c^2$ )としては、下式 $c^{25}$ で表される化合物からなるノニオン性界面活性剤が好ましい。ただし、式 $c^{25}$ の $x$ および $z$ はそれぞれ0以上の整数を示す。ノニオン性界面活性剤(式 $c^{25}$ )は1種でも2種以上を併用してもよい。

【0034】

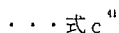
【化3】

★ビレンが好ましい。

【0037】界面活性剤( $c^3$ )としては、下式 $c^{31}$ または下式 $c^{32}$ で表される化合物が好ましい。なお式 $c^{31}$ および式 $c^{32}$ 中の $a$ は0～200の整数、 $b$ は2～100の整数、 $c$ は0～200の整数を示し、 $a$ が0である場合には $c$ は2以上の整数、 $c$ が0である場合には $a$ は2以上の整数である。また、式 $c^{31}$ 中の $-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-$ 部分は、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ であっても、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ であっても、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ と $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ とが混在していてもよい。また、下式 $c^{31}$ または下式 $c^{32}$ 中のポリオキシアルキレン部分は、ブロック状に連結している。

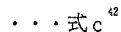


【0039】界面活性剤( $c^4$ )は、分子中にアミノオキシド部分を有するノニオン性界面活性剤であり、下式 $c^{41}$ で表される化合物からなるノニオン性界面活性剤が好ましい。



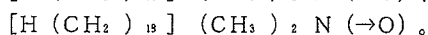
( $\text{N}\rightarrow\text{O}$ )を有する界面活性剤は、カチオン性界面活性剤に分類されることもあるが、本発明においては、ノニ

\*が、重合体Aの分散安定性を向上させることから好ましい。



※(ニル) エーテル、ポリオキシエチレンモノ (オレイルフェニル) エーテル、ポリオキシエチレンモノ [(ノニル) (スチリル) フェニル] エーテル、またはポリオキシエチレンモノ [(オレイル) (スチリル) フェニル] エーテル等が挙げられる。

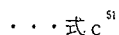
10 【0044】界面活性剤(c<sup>6</sup>)はポリオール<sup>1</sup>の脂肪酸エステルからなるノニオン性界面活性剤である。界面活性剤(c<sup>6</sup>)における、ポリオールとしては、ポリエチレングリコール、デカグリセリン、ポリエチレングリコールと(ポリエチレングリコール以外の)ポリオールとのエーテル等が挙げられる。



【0045】界面活性剤(c<sup>6</sup>)としては、オクタデカン酸とポリエチレングリコールとの1:1(モル比)エステル、ソルビットとポリエチレングリコールとのエーテルと、オレイン酸との1:4(モル比)エステル、ポリオキシエチレングリコールとソルビタンとのエーテルと、オクタデカン酸との1:1(モル比)エステル、ポリエチレングリコールとソルビタンとのエーテルと、オレイン酸との1:1(モル比)エステル、ドデカン酸とソルビタンとの1:1(モル比)エステル、オレイン酸とデカグリセリンとの(1または2):1(モル比)エステル、オクタデカン酸とデカグリセリンとの(1または2):1(モル比)エステルが挙げられる。

【0046】界面活性剤(c)がカチオン性界面活性剤を含む場合には、置換アンモニウム塩からなるカチオン性界面活性剤を用いるのが好ましい。置換アンモニウム塩からなるカチオン性界面活性剤は、アンモニウム塩の窒素原子に結合する水素原子の1個以上が、アルキル基、アルケニル基、または末端が水酸基であるポリオキシアルキレン基に置換された化合物からなるカチオン性界面活性剤が好ましく、特に下式c<sup>51</sup>で表される化合物が好ましい。

【0047】



40 6～26の長鎖アルケニル基が好ましい。また、 $R^{21}$ がポリオキシアルキレン基である場合には、ポリオキシエチレン基が好ましい。 $Y^-$ としては、塩素イオン、エチル硫酸イオンまたは酢酸イオンが好ましい。

【0048】化合物(式<sup>c1</sup>)としては、モノ(長鎖アルキル)アミン塩酸塩、モノ(長鎖アルキル)ジメチルアミン塩酸塩、モノ(長鎖アルキル)ジメチルアミン酢酸塩、モノ(長鎖アルケニル)ジメチルアミン塩酸塩、モノ(長鎖アルキル)ジメチルアミン・エチル硫酸塩、モノ(長鎖アルキル)トリメチルアンモニウムクロリド、ジ(長鎖アルキル)モノメチルアミン塩酸塩、ジ

ド、ジ（長鎖アルキル）モノメチルアミン塩酸塩、ジ

50

(長鎖アルキル)ジメチルアンモニウムクロリド、モノ(長鎖アルキル)モノメチルジ(ポリオキシエチレン)アンモニウムクロリド、ジ(長鎖アルキル)モノメチルモノ(ポリオキシエチレン)アンモニウムクロリド等が好ましく挙げられる。

【0049】さらに、化合物(式c<sup>51</sup>)としては、モノオクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド、モノオクタデシルジメチルモノエチルアンモニウムエチル硫酸塩、モノ(長鎖アルキル)モノメチルジ(ポリエチレングリコール)アンモニウムクロリド、ジ(牛脂アルキル)ジメチルアンモニウムクロリド、またはジメチルモノココナッツアミン酢酸塩等が好ましい。

【0050】カチオン性界面活性剤としては、アミン塩、4級アンモニウム塩、オキシエチレン付加型アンモニウム塩等も挙げられ、具体的には、アルキルジメチルアミン塩酸塩、ジアルキルメチルアミン塩酸塩、アルキルトリメチルアンモニウムクロリド、ジアルキルジメチルアンモニウムクロリド、モノアルキルアミン酢酸塩、アルキルメチルジポリオキシエチレンアンモニウムクロリド等が挙げられる。アルキル部位としては、炭素数4~26の飽和脂肪族基であって、直鎖または分岐鎖が挙げられ、具体的には、オクチル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、ベヘニル基、2級アルキル基等が挙げられる。

【0051】界面活性剤(c)が、両性界面活性剤を含む場合には、アラニン類、イミダゾリニウムベタイン類、アミドベタイン類、または酢酸ベタイン等からなる両性界面活性剤が好ましい。両性界面活性剤の具体例としては、ドデシルベタイン、オクタデシルベタイン、ドデシルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ドデシルジメチルアミノ酢酸ベタイン、脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン等が挙げられる。

【0052】界面活性剤(c)の量は、重合体Aに対して、1~12質量%が好ましく、特に3~10質量%が好ましい。界面活性剤(c)の量が少なすぎるとエマルジョンの安定性が低下するおそれがあり、多すぎると水系分散液の撥水撥油性の湿摩擦耐久性が低下するおそれがある。ただし、原料中の単量体が自己乳化性のある重合性単量体を含む場合には、界面活性剤(c)の量を減らしてもよい。

【0053】界面活性剤(c)として、カチオン性界面活性剤および/または両性界面活性剤を使用する場合には、ノニオン性界面活性剤と併用することが好ましく、カチオン性界面活性剤および/または両性界面活性剤の量は、重合体Aに対して1質量%以下が好ましい。多すぎると併用する染色助剤との併用性を損なうことがあるからである。

【0054】本発明の水分分散型フッ素系共重合体組成物に用いる水系媒体は、水および水に溶解可能な有機溶媒

である。水系媒体中の有機溶媒としては、水100gに対する溶解度が10g以上であれば特に限定されないが、例えばアセトン、イソプロピルアルコール、飽和多価アルコール、飽和多価アルコールの(モノまたはポリ)アルキルエーテル、および飽和多価アルコールのアルキレンオキシド付加物から選ばれる1種以上が好ましい。

【0055】飽和多価アルコールとしては、2~4個の水酸基を有する化合物が好ましく、特にエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、またはトリメチロールプロパンが好ましい。飽和多価アルコールの(モノまたはポリ)アルキルエーテルとしては、ジオールのモノアルキルエーテルまたはジオールのジアルキルエーテルが好ましく、例えばジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、またはジプロピレングリコールジメチルエーテルが好ましく、とりわけ、ジエチレングリコールモノメチルエーテルまたはジプロピレングリコールモノメチルエーテルが好ましい。飽和多価アルコールとエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドとの反応物としては、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、オキシプロピレン基が5個以上連なったポリプロピレングリコールが好ましい。

【0056】これらの中でも、水系媒体中の有機溶媒としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、グリセリン、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、およびポリプロピレングリコールから選ばれる1種以上の有機溶媒が好ましい。

【0057】水系媒体中の有機溶媒の量は、重合体Aに対して2~50質量%が好ましく、特に10~40質量%が好ましい。有機溶媒の量が少なすぎるとエマルジョンの安定性の改善効果が認められない場合があり、有機溶媒の量が多すぎると洗濯耐久性を低下させるおそれがある。また、水系媒体の量は重合体Aに対して1~5倍量が好ましい。

【0058】重合体Aは、上記水系媒体中で、界面活性剤(c)の存在下に、単量体(a<sup>1</sup>)と単量体(a<sup>2</sup>)を公知の方法、例えば乳化重合法または分散重合法により重合し、重合体Aを含むエマルジョンを生成するのが好ましい。乳化重合法または分散重合法により重合させる場合、界面活性剤および水系媒体の存在下に、重合開始剤、連鎖移動剤を加えて重合させる方法が例示できる。

【0059】重合開始剤は、水溶性または油性の重合

開始剤が好ましく、アゾ系、過酸化水素系、レドックス系等の汎用の開始剤が重合温度に応じて使用できる。重合開始剤は水溶性であるのが好ましく、特にアゾ系化合物の塩が好ましい。重合温度は特に限定されないが、20～150℃が好ましい。また、単量体の重合反応においては、分子量を制御する目的で、連鎖移動剤を含ませてもよい。連鎖移動剤としては芳香族系化合物またはメルカプタン類が好ましく、アルキルメルカプタンが特に好ましい。連鎖移動剤の具体例としては、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、ステアシルメルカプタン、または $\alpha$ -メチルステレンダイマ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ): Ph [ただしPhはフェニル基である])が好ましく挙げられる。

【0060】乳重合または分散重合を開始する前段階として、単量体、界面活性剤および水系媒体からなる混合物を、ホモミキサーまたは高圧乳化機等であらかじめ前分散させてもよい。重合開始前に混合物をよく攪拌することで、最終的に得られる重合体の収率を向上させることができる。

【0061】重合体Aは、水系媒体中で粒子として存在するのが好ましい。平均粒子径は10～1000nmが好ましく、特に10～300nmが好ましく、とりわけ10～200nmが好ましい。平均粒子径が10nm未満では、安定な分散液を得るために多量の界面活性剤が必要となり、界面活性剤を多量に含むことにより撥水撥油性が低下し、さらには染色された布帛類に処理した場合に色落ちが発生する問題がある。平均粒子径が1000nm超では水系媒体中で粒子が沈降する。平均粒子径は、動的光散乱装置、電子顕微鏡等により測定できる。

後述する通常の乳化重合の方法で、界面活性剤の存在下に重合を実施した場合、平均粒子径は上記の範囲に含まれる。

【0062】次に、本発明の重合体Bについて説明する。本発明の水分散型フッ素系共重合体組成物は、重合体Aとともに、側鎖にアミノ基またはアンモニウム基を有するポリアミン共重合体である重合体Bを含むことを特徴としている。本発明の重合体Bとしては、側鎖にアミノ基またはアンモニウム基のいずれか1種を有する単量体、またはこれらの基の両方を有する単量体、から選ばれた1種以上の重合単位を含むポリアミン共重合体であれば特に限定されない。中でも、側鎖にアミノ基またはアンモニウム基のいずれか1種を有する重合単位を1種以上含むことが好ましく、特に、前記式1～8で示される重合単位のいずれか1種以上を含むことが好ましい。

【0063】重合体Bの数平均分子量は、5000～50000が好ましく、特に10000～30000が好ましい。この範囲であれば、重合体Aとの反応性が制御され、エマルションの機械的安定性が確保できるととも

に、被処理物との接着性向上効果が得られる。また、撥水撥油性のバランスも高い。数平均分子量が5000未満では、エマルションの機械的安定性の改善効果が乏しく、撥油性も低下する。また、数平均分子量が5000超では撥水性が低下するおそれがある。ただし、本発明の重合体Aは、重合体(a<sup>2</sup>)がカルボキシル基を含まないので、重合体Bを使用しても、組成物中における反応性は低く、エマルションの安定性は損われにくい。

【0064】上式1～8において、X<sup>-</sup>が表すアニオン残基としては、例えば、塩素イオン、酢酸イオン、蟻酸イオン、リンゴ酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも、塩素イオン、酢酸イオンが好ましい。

【0065】本発明の重合体Bとしては、式1または式5で表される重合単位の1種または2種を組み合わせたポリアリルアミンや、式3または式7で表される重合単位の1種または2種と、式4または式8で表される重合単位の1種または2種とを組み合わせた共重合体が好ましく挙げられる。該組合せでは、希釈安定性および機械的安定性が向上し、性能改善の点で優れる。前者の場合は、さらに撥水撥油加工後の被処理物の表面の接着性も改善でき、コーティング樹脂の剥離防止効果も付与できる。後者の場合は、特に低濃度における撥水撥油性に優れる。

【0066】また、重合体Bは、無機酸または有機酸によってアンモニウム塩化されていることが好ましく、中でも塩酸または酢酸によってアンモニウム塩化されていることが好ましい。重合体Bは、1種単独でも2種以上を混合して用いることもできる。組成物中の重合体Bの配合量は、重合体Aの組成にも依存するが、通常は重合体Aに対して、0.1～3.0質量%が好ましく、特に0.5～2.0質量%が好ましい。この範囲であれば、被処理物への接着性向上効果と、エマルションの機械的安定性とが両立できる。また、少量で撥水撥油性が発現するので経済的である。一方、重合体Aに対する重合体Bの量が0.1質量%未満では、安定性や性能改善効果が期待できず、3.0質量%超では、撥水性を低下させやすい。

【0067】本発明のフッ素系共重合体組成物には、その他の添加剤を含んでいてもよい。その他の添加剤としては、架橋剤、他の重合体エクステンダー、他の撥水剤、他の撥油剤、防虫剤、難燃剤、帯電防止剤、染料安定剤、防シワ剤、ステインブロッカー等が挙げられる。架橋剤としては、例えばブロックドイソシアネート化合物、メラミン樹脂化合物、グリオキサル系樹脂化合物、尿素系樹脂化合物、架橋性単量体(N-メチロールアクリルアミド、2-イソシアネートエチルメタクリレート等のブロック化体等)を必須重合単位とする重合体等が挙げられ、ブロックドイソシアネート化合物またはメラミン樹脂化合物が好ましい。本発明において、フッ素系共重合体組成物中の固形分濃度は、10～40質量

%が好ましく、特に15~30質量%が好ましい。

【0068】本発明のフッ素系共重合体組成物の製造方法は特に限定されないが、例えば乳化重合法により得られた重合体Aを含むエマルジョンに、予め重合体Bおよび他の添加剤を混合したものを均一に分散させた一液型組成物としてもよく、重合体Bを使用時に混合する二液型組成物とすることもできる。また、重合体Aを乳化重合させる際に重合体Bを添加してエマルジョンを生成させてもよい。

【0069】このようにして得られる本発明のフッ素系共重合体組成物は、少量で撥水撥油性を発現し、かつそのバランスが高く、また被処理物への接着性が優れるため、繊維、繊維織物または紙へのコーティング用前処理に好適に用いられる。さらに、エマルジョンの機械的安定性が高いので、安定した生産が見込まれ効率的である。本発明の水分散型フッ素系共重合体組成物は、目的や用途等に応じて任意の濃度に希釈し、被処理物に適用できる。被処理物への適用方法も、被処理物の種類や組成物の調製形態等に応じて任意の方法が採用される。例えば、浸漬塗布等の被覆加工方法により被処理物の表面に付着させ乾燥する方法が採用される。また、必要ならば適当な架橋剤とともに適用し、キュアリングを行ってもよい。

【0070】本発明の水分散型フッ素系共重合体組成物を用いて処理される被処理物は、特に限定されず、繊維、繊維織物または紙の他にも、木、皮革、毛皮、石綿、ガラス、レンガ、セメント、金属およびその酸化物、窯業製品、プラスチック等が挙げられる。これらの中でも繊維織物が好ましく、繊維織物としては、綿、麻、羊毛、絹等の動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン等の合成繊維、レーヨン、アセテート等の半合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維等の無機繊維、またはこれらの混合繊維の織物が挙げられる。

【0071】また、本発明の水分散型フッ素系共重合体組成物は、上記被処理物のボンディング用前処理またはラミネート用前処理に好適に用いられる。本発明の水分散型フッ素系共重合体組成物を使用することにより、ボンディングまたはラミネートする際に使用する接着剤の被処理物への浸透、裏抜けを効果的に防止できる。したがって、本発明の水分散型フッ素系共重合体組成物は、特に、繊維、繊維織物または紙への処理に用いるコーティング用前処理剤、ボンディング用前処理剤またはラミネート用前処理剤として好適である。

【0072】

【実施例】＜重合体Aの重合例1＞1Lのガラス製ビーカーに、ペルフルオロアルキルエチルアクリレート〔F(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCOCH=CH<sub>2</sub>〕で示され、nが6~16の混合物でありnの平均値は9である

化合物。以下FAと記す。〕（純度93.6質量%）201.3g、ジオクチルマレート（DOM）17.5g、N-メチロールアクリルアミド（NMAA）6.7g、n-ドデシルメルカプタン（DoSH）0.8g、ポリオキシエチレンオレイルエーテル（エチレンオキシドの平均付加モル数30）（日本油脂（株）社製、商品名「ノニオンE230」）〔9.7g、ポリエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体（日本油脂（株）製、商品名「プロノン204」）〕〔2.7g、ジポリオキシエチレン-2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジエーテル（Air Products and Chemical Inc.製、商品名「サーフィノール485」）〕〔2.2g、ジプロピレングリコール（DPG）107.6g、イオン交換水390.3gを投入した。続いてこの混合物を水浴中で50℃に加熱し、ホモミキサー（特殊機化（株）製、「TKホモミキサーMK2」）を用いて混合した。次にこの混合液を50℃に保ったまま高压乳化器（APVゴーリン社製「LAB60-10TBS」）を用い、40MPaの条件で乳化した。この乳化液の646.2gを1Lのオートクレーブに移液し、酢酸1.9gと2, 2'-アゾビス〔2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン〕2.5gを加えた後に窒素で内部を置換した。次に、塩化ビニル49.4gを圧入し、攪拌しながら温度を55℃に上げて10時間重合反応を行い、乳白色エマルジョンを得た。この溶液をアドバンテック社製C-63ろ紙を用いて加圧ろ過した。ろ過後のエマルジョンを120℃、4時間の条件で乾燥して求めた固形分濃度は34.2質量%であった。また、動的分散装置（大塚電子製、「ELS-800」）で測定した重合体の平均粒子径は120nmであった。エマルジョンの固形分濃度が20質量%となるようにイオン交換水で希釈したものを原液Aとした。

【0073】＜重合体Aの重合例2＞1Lのガラス製ビーカーに、FAの201.3g、DOMの16.7g、NMAAの6.2g、アクリル酸の4.0g、DoSHの0.8g、重合例1で用いたポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体、ジポリオキシエチレン-2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジエーテルおよびDPGをそれぞれ重合例1と同量、加えてイオン交換水390.1gを投入した。続いてこの混合物を重合例1と同様にして乳化し、得られた乳化液の648.5gを1Lのオートクレーブに移液し、酢酸1.9gと2, 2'-アゾビス〔2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン〕2.5gを加えた後に窒素で内部を置換した。次に、塩化ビニル47.1gを圧入し、攪拌しながら温度を55℃に上げて10時間重合反応を行い、白色エマルジョンを得た。この溶液をアドバンテック社製C-63ろ紙を用いて加圧ろ過した。ろ過後のエマルジョンの固形分濃度は33.1質量%であった。また、重合体の

HLB  
は平均

平均粒子径は145nmであった。エマルションの固形分濃度が20質量%となるようにイオン交換水で希釈したものを原液Bとした。

【0074】[例1~9] 原液A、原液Bを用いて、表1に示す評価用組成物を調製した。なお、表1における重合体Bとは、下記のものを表す。

\*PAA-HCL: ポリアリルアミン塩酸塩 (日東紡績\*

表 1

	重合体A	重合体B	重合体Bの重合体Aに対する割合 (質量%)
例1	原液A	PAA-HCL	0.5
例2	原液A	PAA-HCL	1.0
例3	原液A	PVAD	0.5
例4	原液A	NK100PM	0.5
例5	原液A	無し	0.0
例6	原液B	無し	0.0
例7	原液B	PAA-HCL	0.5
例8	原液B	PVAD	0.5
例9	原液B	NK-100PM	0.5

【0076】評価用組成物を水道水を用いて1質量%または2質量%となるように調製したものを処理液とした。未染色の綿(100%)ブロード布を試験布として用い、処理液に試験布を浸漬し、2本のゴムローラーの間で布を絞ってウェットピックアップを70質量%とした。次いで110℃で60秒間乾燥し、さらに170℃で90秒間熱処理して試験布を作製した。得られた試験布について、下記の方法で撥水性、撥油性を評価し、結

表 2

撥水性ナンバー	状 態
100	表面に付着湿潤がないもの
90	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
80	表面に部分的に湿潤を示すもの
70	表面に湿潤を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	表裏両面が完全に湿潤を示すもの

【0079】[撥油性の評価] AATCC-Test Method118-1997に従って行い、表3に示す撥油性ナンバーで表した。また、それぞれの中間の撥

\* (株) 製)

\*PVAD: ポリ環状アミジン (三菱化学 (株) 製)

\*NK-100PM: アクリルグラフトポリエチレンイミン塩酸塩 (日本触媒 (株) 製)

【0075】

【表1】

※果を表5に示した。

【0077】[撥水性の評価] JIS L1092 (1992) のスプレー試験に従って行い、表2に示す撥水性ナンバーで表した。また、それぞれの中間の撥水性ナンバーを示すものについては+、-の符号をつけて表現した。

【0078】

【表2】

油性ナンバーを示すものについては+、-の符号をつけて表現した。

【0080】



【表3】

表 3

撥油性 No.	試 験 溶 液	表面張力 dyn/cm(25℃)
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	ヌジョール65部/ ヘキサデカン35部	29.6
1	ヌジョール	31.2
0	1に及ばないもの	—

【0081】さらに下記の方法で撥水撥油加工浴の安定性を評価し、結果を表5に示した。

〔安定性の評価〕評価用組成物を、容積が300mLのポリエチレン製カップに10g取り、水道水を227.5g加えて希釈した。次に、アニオン性物質として0.5質量%に希釈したナイロン用染料フィックス剤（明成化学工業（株）製、「ディマフィックスES」）を1 \*

\* 2.5g加えて評価溶液を作製した。得られた評価溶液の温度を水浴で25℃にし、ホモミキサー（特殊機化製、「TKホモミキサーMK2」）を用いて2500rpm、5分間攪拌した。この溶液を黒色のポリエステルドスキン布を用いてろ過を行い、布上に残った残さの量を目視で表4に示す5段階で評価した。5級は残さのない状態を示し、これがもっとも安定性が良好な状態を示す。以下、1級まで順に残さ量が多くなることを示し、1級は最も安定性の悪い状態を示している。フィックス剤を添加しない評価用組成物のみの希釈液を用いて同じ条件で評価した結果も合わせて表5に示した。

【0082】

【表4】

表 4

(級)	評価基準
5	残さなし
4	残さ極少量
3	残さ少量
2	残さ多い
1	残さ非常に多い

【0083】

【表5】

	撥水性/撥油性		安定性	
	1質量%	2質量%	無添加	フィックス剤添加
例1	80- / 4-	90 / 5	4	4
例2	80- / 4-	100- / 5	5	4
例3	80- / 4	90 / 5	4	3
例4	90 / 4	100 / 5	4	4
例5	50 / 1-	90 / 3-	3	2
例6	0 / 0	50 / 0	2	2
例7	0 / 0	50 / 0	2	2
例8	0 / 0	50 / 0	1	1
例9	0 / 0	50 / 1	2	1

【0084】

【発明の効果】本発明の水分散型フッ素系共重合体組成物は、従来品と比べて少量で優れた撥水撥油性を発現し、かつ被処理物への接着性に優れるので、コーティン

グ用前処理、ボンディング用前処理またはラミネート用前処理に好適に使用できる。また、エマルションの機械的安定性に優れるので、現場加工でも安定した生産が見込まれる。そのため仕上り不良が低減できるので経済的

にも有効である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C 0 9 D 139/02		C 0 9 D 139/02	
157/08		157/08	
157/12		157/12	
C 0 9 K 3/18	1 0 1	C 0 9 K 3/18	1 0 1
	1 0 2		1 0 2
D 0 6 M 15/277		D 0 6 M 15/277	
D 2 1 H 19/20		D 2 1 H 19/20	A
			Z
21/16		21/16	

Fターム(参考) 4H020 BA05 BA12

4J002 AC02W AC09W BB10W BC04W  
 BD02W BD10W BD13W BD14W  
 BE04W BF01W BF02W BF03W  
 BF04W BG04W BG05W BG06W  
 BG07W BG07X BG08W BG13W  
 BH02W BJ00X BL00W BQ00W  
 CD19W CH05W CM02X CP03W  
 FD316 GH00 GK02 HA04  
 4J038 CB022 CB031 CC021 CE051  
 CF011 CG011 CG212 DN002  
 GA08 GA09 KA09 LA06 MA10  
 NA04 NA07 NA12 PA07 PB02  
 PC05 PC09 PC10  
 4L033 AC03 AC04 CA22  
 4L055 AG69 AG80 AG89 AH23 AH24  
 BE08 BE10 FA30 GA47 GA48